

Einführung der Polythermen Temperatur Rampen

Methode für die Ermittlung kinetischer Daten

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Christian Liebner
Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
Dr. Ing.
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Lerch

Berichter: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

Berichter: PD Dr. Dorit Wolf

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.06.2003

Berlin 2003

D 83

Man verliert die meiste Zeit damit, daß man Zeit gewinnen will.

(John Steinbeck)

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1999 bis Januar 2002 am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. angefertigt.

Danksagung

Ich danke allen, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben:

- dem Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. unter der Leitung von Herrn Prof. M. Baerns für die Möglichkeit zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.
- Frau Priv.-Doz. Dr. Dorit Wolf für die gute Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft.
- Herrn Prof. Reinhard Schomäcker, der sich bereit erklärt hat, diese Arbeit als Prüfer zu referieren.
- Herrn Dipl.-Ing. Matthias Kolkowski von der Technischen Universität Hamburg-Harburg für die gute Zusammenarbeit und Diskussionsfreudigkeit. Er war maßgeblich an der Entwicklung der Algorithmen beteiligt und hat die erforderliche Auswertesoftware programmiert.
- Herrn Dr. David Linke und Dipl.-Phys. S. Engelschalt für Ihre wertvollen Hilfen bei Theorie und den Tücken der Technik.
- sowie allen anderen Mitarbeitern und Gastwissenschaftlern am Institut für Angewandte Chemie, die hier nicht mehr einzeln erwähnt werden können, für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft und das angenehme kollegiale Arbeitsklima.
- Herrn Prof. Martin Muhler und Herrn Dr. Kai-Olaf Hinrichsen, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, für Ihren Rat bezüglich des experimentellen Aufbaus des Ammoniaksynthesereaktors.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes FKZ 03C0283A-C durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem BMBF.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	V
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Lösungsweg	3
3 Stand des Wissens	4
3.1 Methoden der kinetischen Datenaquisition und -analyse	4
3.2 Kinetik der Ammoniaksynthese	12
3.3 Kinetik der oxidativen Dehydrierung von Propan	17
4 Experimentelles	23
4.1 Apparatur	23
4.2 Katalysatoren und Reaktionskomponenten	29
4.3 Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung	32
4.4 Auswertung der Meßdaten	34
4.5 Meßfehler	36
5 Ergebnisse und Diskussion	40
5.1 Kinetische Analyse der Ammoniaksynthese	40
5.1.1 Einhaltung der PTR-Randbedingungen	40
5.1.2 Experimentelle kinetische Daten und deren Transformation	49
5.1.3 Kinetische Modellierung und Parameterschätzung	52
5.1.4 Schlußfolgerungen	59
5.2 Kinetische Analyse der oxidativen Dehydrierung von Propan	61
5.2.1 Einhaltung der PTR-Randbedingungen	62

5.2.2 Experimentelle kinetische Daten und deren Transformation	66
5.2.3 Kinetische Modellierung und Parameterschätzung	73
5.2.4 Schlußfolgerungen	77
6 Zusammenfassung	79
7 Ausblick	81
Literaturliste	83
Anhang	87
Lebenslauf	91

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Fläche	m^2
Bo	Bodenstein-Zahl	-
c	korrigierte Konzentration	mol m^{-3}
c^{\otimes}	gemessene Konzentration	mol m^{-3}
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
d	Durchmesser	m
d_{ij}	Koeffizienten der Splinefunktionen	-
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_a	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
ΔF	relativer Fehler	-
h	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
k	Arrhenius-Geschwindigkeitsfaktor	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-b}$
K	Geschwindigkeitsfaktor, Gleichgewichtskonstante	
L	Längenabmessung	m
m	Masse	kg
M	Molmasse	g mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol s^{-1}
N	Molekülzahl, normalisierte Splinefunktion	-
m, n	Zählvariablen	
P	Druck, Partialdruck	Pa
Pe	Peclet-Zahl	-

VIII Symbolverzeichnis

r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
r_{Kat}	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
r	radiale Koordinate des Reaktorrohres; Radius	m
R	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Re_p	partikelbezogene Reynolds-Zahl	-
RT	Raumtemperatur	
s	Katalysatorkontaktzeit	s
s	differentielle Selektivität	-
S	integrale Selektivität	-
Sc	Schmidt-Zahl	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Spannung	V
u	Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
X	Umsatz	-
x	Molanteil	mol mol^{-1}
z	axiale Koordinate des Reaktorrohres	m

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
α	Volumenänderungskoeffizient der reaktionsbedingten Teilchenzahländerung	-
β	Heizrate	K min^{-1}
δ	Volumenexpansionskoeffizient	-

Δ	Differenz-	-
ε	Leerraumanteil der Katalysatorschüttung	-
η	dynamische Viskosität	Pa s
λ	Wärmeleitfähigkeit	W m ⁻¹ K ⁻¹
ν	Stöchiometriekoeffizient	-
ν	kinematische Viskosität	m ² s ⁻¹
∇	Differentialoperator	
θ	Anzahl der Reaktionszentren am Katalysator	
ρ	Dichte	kg m ⁻³
σ	Kraftkonstanten der Funktionen für das Lennard-Jones-Potential	pm
τ_{delay}	Trägheitszeitkonstante	
τ_{Kat}	katalysatormassenbezogene Verweilzeit	kg s m ⁻³
τ_{mod}	modifizierte Verweilzeit	kg s /m ⁻³
Ω	Kollisionsintegral	-

Indizes

aus	auf den Reaktorausgang bezogen
ax	in axialer Richtung
N	auf Umgebungsbedingungen bezogen
ein	auf den Reaktoreingang bezogen
g	der Gasphase
inert	inerte Komponente
innen	im Inneren des Reaktorrohres, axiale Richtung
i, j	i-te Komponente; j-te Reaktion; alle j Komponenten
Kat	des Katalysators
krit	des kritischen Zustandes
max	maximal

X Symbolverzeichnis

mix der Mischung

P, Partikel des einzelnen Katalysatorkorns

R auf Reaktionsbedingungen bezogen

w Reaktorwandung

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Bedeutung der kinetischen Analyse als Werkzeug zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen katalytischer Reaktionen, für die Voraussage optimaler Katalysatorzusammensetzung und zur Klärung aller in Frage kommenden Reaktionspfade wurde kürzlich von Boudart [1] hervorgehoben. Ist der Reaktionsmechanismus bekannt, so ist ein kinetikbasierter Vergleich verschieden modifizierter Katalysatoren möglich [2], [3], bei dem auch die Änderung der Selektivität bestimmender Reaktionsschritte in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung gegebenenfalls berücksichtigt werden kann. Gegenwärtig liegen die Schwierigkeiten bei der kinetikbasierten Charakterisierung von Katalysatoren in dem hohen Zeitaufwand für die Gewinnung experimenteller Daten.

Für die Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen haben sich unterschiedliche Reaktoren bewährt. Sie lassen sich in zwei Gruppen aufteilen, den Differential- und den Integralreaktoren. Im Gegensatz zu Differentialreaktoren ist in integral betriebenen Reaktoren die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor ortsabhängig. Aus diesem Grunde muß bei der Auswertung integraler Daten über den gesamten Reaktor integriert werden, da nur so die örtlichen Änderungen der Reaktionsbedingungen über das Katalysatorbett berücksichtigt werden. Eine Übersicht über die apparative Realisierung von Differential- und Integralreaktoren und ihrer Vor- und Nachteile wird in [6] und [7] gegeben. Bei den heterogen katalysierten Reaktionen von Gasen haben einfache Rohrreaktoren mit und ohne Reaktantenrückführung bzw. -rückvermischung im Labormaßstab weite Verbreitung gefunden. Untersuchungen zur chemischen Reaktionskinetik finden in ihnen unter isothermen Bedingungen statt.

Bei Reaktionen mit großer Wärmetönung ist die Forderung nach Isothermie mitunter nur näherungsweise oder gar nicht erfüllbar. Man versucht, diese Forderungen gegebenenfalls durch Verdünnung der Reaktanten und des Katalysators mit inerten Stoffen einzuhalten.

Für die Auswertung wird einerseits ein kinetisches Modell benötigt, das die Reaktion beschreibt, und andererseits ein Reaktormodell, das das Verhalten des Reaktors wiedergibt. Im Prinzip sind Fehler des kinetischen Modells und auch des Reaktormodells immer vorhanden und erschweren in unterschiedlichem Ausmaß die Extrapolierbarkeit der ermittelten Kinetik auf außerhalb der Versuchsbedingungen der kinetischen Datenbasis liegende Reaktionsbedingungen. Hierin liegt die Ursache für die Notwendigkeit einer schrittweisen und damit kostenintensiven Maßstabsvergrößerung bei der industriellen

Realisierung chemischer Reaktionen. Zur Verbesserung der Extrapolierbarkeit fordern Wang und Hofmann [8] daher, die Versuchsbedingungen der Laboruntersuchungen möglichst an den Bedingungen technischer Reaktoren zu orientieren. Hierfür wären Reaktormodelle von erheblich höherer Komplexität notwendig, die zeit- und temperaturabhängige Phänomene im Reaktor mit hoher Genauigkeit zu beschreiben vermögen. Dimensionslose Kennzahlen wie Re , Sh , Nu , Pr , Pe , Sc , Bo sind bei diesen Berechnungen Schlüsselgrößen, um den Einfluß von fluiddynamischem Verhalten und Verweilzeitverteilung des Reaktors, Stoff- und Wärmeübertragung zu beschreiben. Die hohe Anzahl empirischer mathematischer Beziehungen mit unterschiedlichsten Gültigkeitsbereichen für die verschiedenen dimensionslosen Kennzahlen zeigen, daß gerade in diesem wichtigen Bereich der chemischen Verfahrenstechnik theoretisch fundierte Ansätze noch immer nicht zur Verfügung stehen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine nichtisotherme und temperaturprogrammierte Methode zur Aufzeichnung kinetischer Daten analysiert, die auf einen Vorschlag von Wojciechowski et al. [4], [5] zurückgeht und die Experimentdauer sowie den Zeitaufwand für die kinetische Analyse der gewonnenen Daten verkürzen soll. Der experimentellen Vorgehensweise entsprechend wird sie im Folgenden „Polytherme Temperatur Rampen“ (kurz: PTR) – Methode genannt. Sie soll die beschleunigte Aufzeichnung von nichtisothermen Daten in einem integralen Umsatzbereich erlauben, das heißt auch auf technisch relevante Reaktionsbedingungen angewandt werden können.

Die PTR-Methode wird gegenwärtig kontrovers diskutiert. Einer der Gründe ist in der geringen Zahl von bisher veröffentlichten Beispielen [5] [9] zu sehen. In der vorliegenden Arbeit sollen daher die Anwendbarkeit sowie die Vorteile und Nachteile der PTR-Methode analysiert werden.

Aufgabe ist die Beantwortung der folgenden drei Fragen:

1. Mit welcher Genauigkeit können die kinetischen Parameter (präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien) im Vergleich mit denen aus der integralen Auswertung konventioneller isothermer Daten eines Festbettreaktors angegeben werden ?
2. Wie groß ist die durch die PTR-Methode erreichbare Zeitersparnis im Vergleich mit konventionellen stationären und isothermen Vorgehensweisen ?
3. Ist die PTR-Methode auch für Reaktionen mit starker Wärmetönung anwendbar ?

2 Lösungsweg

Für die Durchführung der Experimente wurde eine geeignete Versuchsanordnung entworfen und aufgebaut. Es stehen ein druckfester Reaktor (bis 2,0 MPa) aus Edelstahl sowie ein Reaktor aus Quarzglas zur Verfügung, die je nach Anforderung installiert werden können. In Abschnitt 4.1 wird hierauf detailliert eingegangen. Die Fragen nach Blindreaktionen, Wärmetönung, Katalysatorstabilität und äußerer bzw. innerer Stoff- oder Wärmetransportlimitierung wurden in Voruntersuchungen geprüft, um geeignete Reaktionsbedingungen bei den kinetischen Untersuchungen einzustellen.

Die PTR-Methode zur Ermittlung der Reaktionskinetik wird an zwei Beispielreaktionen angewandt. Die Testreaktion, die zur Validierung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der PTR-Methode herangezogen wird, ist die Ammoniaksynthese. Sie ist technisch relevant, bereits gut untersucht und verläuft nach genau einem bekannten Reaktionspfad. Um Aussagen zur Genauigkeit der neuen Methode machen zu können, wird neben der differentiellen PTR-Auswertung für die gleichen Meßdaten auch eine konventionelle integrale Auswertung durchgeführt, um die mit beiden Methoden erhaltenen kinetischen Parameter vergleichen zu können.

Zur Beantwortung der Frage nach der erzielbaren Zeitersparnis wird der Zeitaufwand für PTR-Versuche und –Auswertung mit dem prognostizierten Zeitaufwand für die gleiche Anzahl von Einzelmeßwerten bei konventionellen stationären, isothermen Bedingungen verglichen.

Aussagen über die Anwendbarkeit der PTR-Methode auf Reaktionen mit hoher Wärmeproduktion werden aus den Experimentserien zur oxidativen Dehydrierung von Propan gewonnen.

3 Stand des Wissens

In dem folgenden Abschnitt werden nach einer kurzen Einordnung in die etablierten kinetischen Methoden die Grundlagen sowie die einzuhaltenden Randbedingungen der PTR-Methode, wie sie von Wojciechowski et al. [4] vorgeschlagen wurden, vorgestellt. Im Anschluß wird die Bedeutung und der wissenschaftliche Kenntnisstand zu den zwei in der vorliegenden Arbeit untersuchten Referenzreaktionen erläutert.

3.1 Methoden der kinetischen Datenaquisition und –analyse

Viele reaktionskinetische Methoden setzen weiterhin auf idealisierte Versuchsbedingungen, insbesondere Isothermie und Gradientenfreiheit. Im Berty-Reaktor wird die Gradientenfreiheit durch eine Zwangsumwälzung der Reaktionsgase [10] sichergestellt. Ein modernes Konzept bei der reaktionskinetischen Untersuchung heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen unter isothermen Bedingungen beruht auf dem Einsatz mikrostrukturierter Reaktoren und verfolgt das Ziel, den Bereich an Reaktionsbedingungen hinsichtlich Reaktionen mit starker Wärmetönung durch die Bereitstellung großer Wärmeaustauschflächen zu vergrößern. In Festbettreaktoren auftretende radiale Temperaturprofile lassen sich bei Verwendung von Mikroreaktoren bei ansonsten identischen stationären Reaktionsbedingungen vermeiden [11] [12] [13] [14]. Den Vorteilen hinsichtlich Isothermie und günstigem Dispersionsverhalten steht aber ein Problem gegenüber. Mikroreaktoren müssen aus katalytisch inertem Material gefertigt sein, denn wegen der großen zur Verfügung stehenden Oberfläche wären selbst bei geringer Aktivität die so gewonnenen Versuchsergebnisse unbrauchbar.

Temperaturprogrammierte Methoden liefern wichtige kinetische Teilinformationen. Die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) erlaubt aus der Messung der temperaturabhängigen Freisetzung von adsorbierten Spezies von der Oberfläche eines Katalysators die Ermittlung der Adsorptionskinetik und -enthalpie. Temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion (TPO und TPR) geben Aufschluß, ab welcher Temperatur der Katalysator Reaktionen mit Gasphasenspezies eingeht und dabei selbst oxidiert bzw. reduziert wird. Die Kenntnis des Katalysators und seiner chemischen Stabilität sind wichtig, weil mit der chemischen Veränderung auch eine Änderung der katalytischen Eigenschaften verbunden ist. Mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA und DSC) als kalorische Methode

können Reaktionen hinsichtlich ihrer Starttemperatur (Onset) und freigesetzten Energien (von Phasenumwandlungen bis hin zu Zersetzungsreaktionen) untersucht werden. Die Thermogravimetrie betrachtet die Masse der freigesetzten gasförmigen Bestandteile an Stelle der freigesetzten Energie.

Transientenmethoden (beispielsweise TAP = Temporal Analysis of Products; SSITKA = Steady State Isotopic Transient Kinetik Analysis; TPSR = Temperature Programed Surface Reaktion) geben quantitative und qualitative Einblicke in die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Vorgänge. Bei TAP-Untersuchungen wird ein Katalysator im Hochvakuum einem kurzen Puls von Eduktgas ausgesetzt, um kinetische Informationen über Adsorptions- und Desorptionsprozesse und Reaktionen an der Katalysatoroberfläche zu erhalten. Die SSITKA betrachtet eine stationäre Reaktion, bei der eine Eduktkomponente im Laufe des Experimentes plötzlich durch eine isotopenmarkierte Eduktkomponente ersetzt wird. Die zeitaufgelöste Analyse der Reaktionsprodukte erlaubt Rückschlüsse auf Reaktionspfad und Oberflächenspezies. TAP und SSITKA sind isotherme Methoden. Bei der TPSR wird ein Katalysator mit Edukten beladen, die anschließend über einem Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht werden. Die niedrigste Temperatur, bei der bereits eine meßbare Reaktion stattfindet (Onset), hängt von dem verwendeten Temperaturprogramm ab. Die TPSR liefert Informationen über die Aktivierungsbarriere einer Reaktion und gegebenenfalls auch über die Anzahl der Reaktionszentren.

Bei der PTR-Methode handelt es sich um eine temperaturprogrammierte nichtisotherme und gradientenbehaftete Methode, deren Ziel in der Aufklärung der Kinetik einer chemischen Reaktion besteht. Im Unterschied zur PTR-Methode liefern die anderen vorgestellten temperaturprogrammierten Methoden wertvolle Detailinformationen über einzelne Schritte einer Reaktion. Reaktionskinetische Methoden, die das gleiche Ziel wie die PTR-Methode verfolgen, sind isotherm und stationär und aus diesem Grunde zeitintensiv.

Grundlagen der PTR-Methode

Um die Aufnahme kinetischer Daten zu beschleunigen, hat Wojciechowski [4] vorgeschlagen, die Temperatur der Eingangsgase entsprechend einem Temperatur-Zeit-Programm zu ändern. Das Einzelexperiment bezeichnet das Durchfahren einer Temperaturrampe mit konstanten Eduktpartialdrücken und konstantem Eduktstoffmengenstrom. Bei der PTR-Methode handelt

es sich um ein Verfahren, bei dem im Rahmen der Auswertung Informationen aus verschiedenen Einzelexperimenten zusammengesetzt werden. Unter dem Begriff Experimentserie soll ein Satz von Einzelexperimenten mit verschiedenen Eduktstoffströmen, aber von identischer Eduktzusammensetzung und mit identischem Druck und Temperaturprogramm verstanden werden. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 3.1 veranschaulicht. Eine gegebenenfalls erforderliche Variation der Eduktzusammensetzung erfolgt in separaten Experimentserien. PTR-Experimente umfassen die Messung der Reaktantenkonzentrationen und Temperaturen am Rektorausgang für eine Anzahl verschiedener Stoffmengenströme. Die Isothermie des Reaktors wird bei der PTR-Methode nicht vorausgesetzt. Sie sollte daher nicht mit isothermen temperaturprogrammierten kinetischen Methoden [3] verwechselt werden.

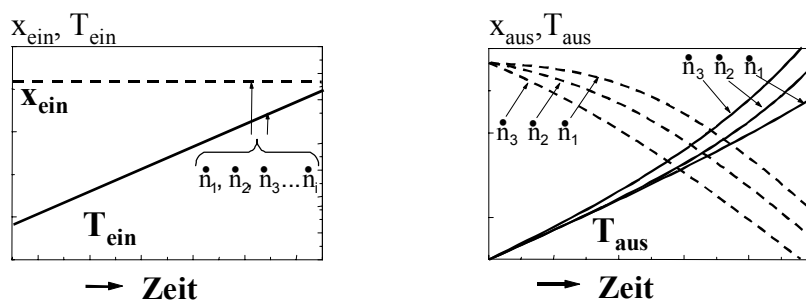


Abb. 3.1
Experimentelles Meßprinzip der PTR-Methode

Für die kinetische Auswertung der Daten ist es erforderlich, daß eine Änderung der Verweilzeit zu einer nahezu differentiellen Änderung der Konzentrationen und Temperaturen am Rektorausgang führt. Mit dieser Annahme können die Konzentration-Temperatur-Verweilzeit Abhängigkeiten, die am Ende des Katalysatorbettes gemessen wurden, durch einfache Interpolationsfunktionen beschrieben werden. Zuerst werden die x - τ - T -Zusammenhänge der experimentellen Rohdaten durch geeignete Funktionen in zwei separaten Schritten interpoliert. Im ersten Interpolationsschritt werden die Konzentration-Temperatur Zusammenhänge für jede einzelne Verweilzeit getrennt betrachtet. Lediglich das Rauschen innerhalb eines Einzelexperimentes wird hierbei minimiert, es können nun aus allen Einzelexperimenten einer Serie Konzentrationen bei konstanter Temperatur berechnet werden. In einem zweiten Schritt werden die Konzentration-Verweilzeit-Zusammenhänge bei diesen konstanten Temperaturen durch Funktionen beschrieben. Im Laufe des Interpolationsverfahrens auftretende Abweichungen zwischen experimentellen Meßwerten

und Interpolation, die über das insgesamt zu erwartende Maß an Rauschen hinausgehen, können die Daten und damit die Aussagen der anschließenden kinetischen Modellierung verfälschen, weil bei der anschließenden Differentiation jedwedes vorhandene Rauschen verstärkt wird. Die zweiteilige Interpolationsprozedur kann aus diesem Grunde nicht vollständig automatisiert werden, sie bedarf der Kontrolle durch den Anwender. Die Datentransformation erfolgt mit einem Programm [15] der Technischen Universität Hamburg-Harburg auf der Basis normalisierter biquadratischer Basis-Spline-Funktionen der allgemeinen Form

$$\frac{x_i(m_{\text{Kat}})}{x_{\text{inert}}(m_{\text{Kat}})} = \sum_h^p \sum_j^q d_{hj,i} \cdot M_{h,i} \cdot T_{\text{ein}} \cdot N_{j,i} \cdot m_{\text{Kat}} \quad (3-1).$$

Hierin sind d_{ij} die B-spline-Koeffizienten und N_i die normalisierte B-spline-Funktion dritter Ordnung. Daher ist eine Auswertung von Experimentserien, die weniger als vier Einzelexperimente umfassen, nicht möglich. Die Bestimmung der Koeffizienten d_{ij} erfolgt mit den NAG Mark 18 Fortran Routinen (E02DDF, E02DEF), die eine automatische Intervallsteuerung beinhalten.

Anschließend wird die Funktion für konstante Temperatur analytisch differenziert und molare Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten für jeden Reaktanten werden erhalten. Dieses Vorgehen kann für verschiedene Eingangsbedingungen (Zusammensetzung der Reaktanten im Eduktstrom) wiederholt werden. Die analytische Ableitung der $x(\tau)$ -Interpolationsfunktion bei konstanter Temperatur ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i der zugehörigen Reaktionskomponente i lautet

$$R_i = \frac{\partial}{\partial m_{\text{Kat}}} \left(\frac{x_i(m_{\text{Kat}})}{x(m_{\text{Kat}})_{\text{inert}}} \right)_{T,P} = \sum_h^p \sum_j^q d_{hj,i} \cdot M_{h,i}(T_{\text{ein}}) \cdot \frac{\partial(N_{j,i}(m_{\text{Kat}}))}{\partial m_{\text{Kat}}} \quad (3-2)$$

Das hier beschriebene Verfahren kann im Prinzip für Reaktionen mit beliebig vielen Reaktionskomponenten und mit einer beliebig großen Zahl von Experimentserien für verschiedene Reaktionsbedingungen (Eingangspartialdrücke, Gesamtdrücke, Katalysatormasse, etc.) durchgeführt werden. Als Ergebnis dieser Vorgehensweise erhält man eine Zuordnung von Temperaturen, Konzentrationen und Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten am Reaktorausgang. Diese Multiplets ($T_{\text{aus}}, c_i \dots c_n, R_i \dots R_n$) werden für die kinetische Modellierung verwendet.

Die von Wojciechowski [4] dargelegte mathematische Methodik bietet in zwei Punkten Anlaß zur Kritik. Der Grund hierfür ist, daß die Grenzen der Methode in [4] und [16] für komplexe Reaktionen mit großer Wärmetönung nicht klar definiert werden.

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit eines Stoffes wird nach [4] entsprechend der Gleichung (3-3) aus dessen Umsatz X_i (oder Ausbeute Y_i), seiner Eintrittskonzentration c_{i0} und der Verweilzeit τ_{Kat} berechnet. Dabei wird der Umsatz entsprechend Gleichung (3-4) und der Expansionskoeffizient $\delta(t)$ entsprechend Gleichung (3-5) berechnet.

$$\frac{\partial X_i(\tau_{\text{Kat}}, t)}{\partial \tau_{\text{Kat}}} = \frac{-r(X, T)}{c_{i, \text{ein}}} \quad (3-3)$$

$$\text{mit } X(\tau_{\text{Kat}}, t) = 1 - \delta(t) \cdot \frac{c_i(t)}{c_{i, \text{ein}}} \quad (3-4)$$

$$\delta(t) = \frac{\dot{V}(t, T_{\text{aus}})}{\dot{V}(t-s, T_{\text{ein}})} = \frac{u(t, T_{\text{aus}})}{u(t-s, T_{\text{ein}})} \Big|_{A=\text{const.}} \quad (3-5)$$

In der vorliegenden Arbeit wird eine für alle Komponenten gleichermaßen gültige universelle Definition für den Umsatz X_i vereinbart:

$$X_i(\tau_{\text{Kat}}, t) = - \frac{c_i(0) - \delta(t) \cdot c_i(t)}{c_{A, \text{ein}}} \cdot \frac{v_A}{v_i} \quad (3-6),$$

Die weitere Berechnung von $\delta(t)$ erfolgt gemäß Gleichung (3-5).

Das Steuer- und Auswerteprogramm von Wojciechowski verwendet folgende auf Standardbedingungen bezogene Definition der hydrodynamischen Verweilzeit:

$$\tau_{\text{Kat}} = \frac{V_R \cdot (1 - \varepsilon)}{\dot{V}_{\text{Bezug}}} \quad (3-7)$$

Im Folgenden wird die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit auf der Grundlage der Konzentrationsänderung der einzelnen Reaktanten gezeigt. Ausgangspunkt ist die Stoffbilanz eines einzelnen Rohrreaktors.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla(u \cdot c_i) + D \cdot \nabla^2 c_i + \sum_j v_{ji} \cdot r_j \quad (3-8)$$

Die Eintrittstemperatur T_{ein} in den Reaktor muß bezüglich der Integration konstant sein. Nimmt man weiterhin ideales Verhalten (Stationarität und Pfropfenströmung) an, das heißt

Akkumulationsterm und Diffusionsterm seien Null, dann folgt bei Abwesenheit radialer Konzentrationsprofile in Zylinderkoordinaten

$$0 = - \frac{\partial(c_i \cdot u)}{\partial z} \Big|_{T, T_{\text{ein}}=\text{const.}} + \sum_j v_{ji} \cdot r_j \quad (3-9)$$

Der Akkumulationsterm wurde von (3-8) zu (3-9) auf Null gesetzt. Wird dem System nun ein Temperaturprogramm $T_{\text{ein}}=f(t)$ aufgeprägt, so behält die Gleichung (3-9) nur dann weiterhin Gültigkeit, wenn wir fordern, daß zu jedem Zeitpunkt t der so erhaltene Meßwert identisch mit dem Meßwert ist, den wir unter stationären Bedingungen erhalten hätten.

Für das letzte differentielle Segment (am Reaktorausgang), gilt

$$0 = - \frac{\dot{n}_{\text{ein}}(t-s)}{\dot{V}_N} \cdot \frac{\partial(x_i(t) \cdot \alpha(t))}{\partial \tau_{\text{mod},N}} \Big|_{T_{\text{ein}}=\text{const.}} + \sum_j v_{ji} \cdot r_{j,\text{Kat}} \quad (3-10).$$

Man projiziert die Betrachtung von Experimenten mit unterschiedlicher Verweilzeit auf unterschiedliche Orte z . Für diese Vorgehensweise sind gewisse Randbedingungen einzuhalten, um die Gültigkeit der Gleichung (3-10) nicht zu verletzen. Der Sachverhalt ist in Abb. 3.2 veranschaulicht, die algebraischen Umformungen sind im Anhang der vorliegenden Arbeit detailliert dargelegt.

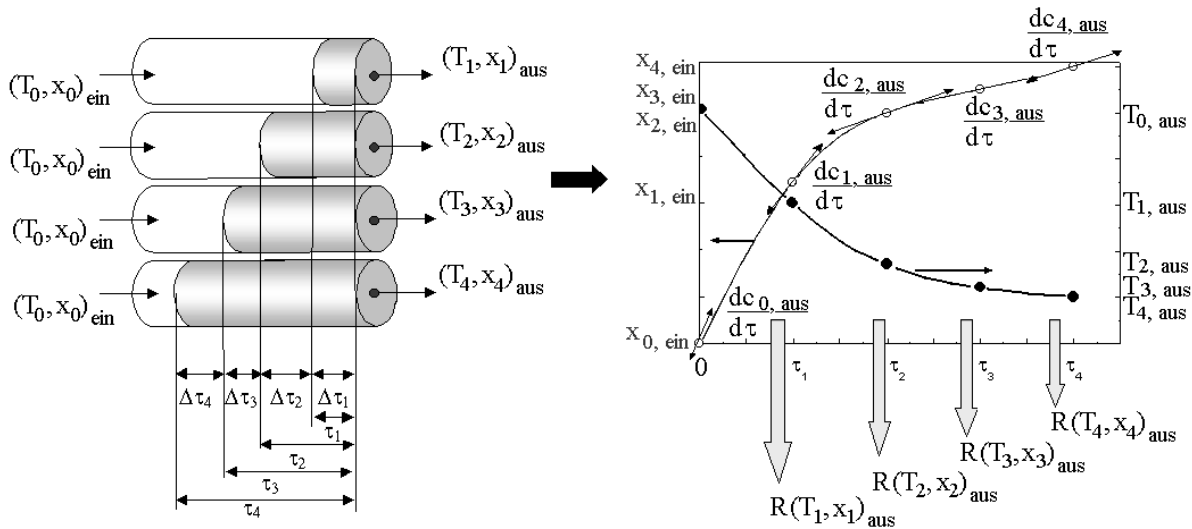


Abb.3.2

Experimente mit differentiellen Änderungen der Verweilzeit führen zu Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten, die den Bedingungen am Reaktorausgang (Temperatur und Konzentration) zugeordnet sind.

Die betrachteten Meßwerte müssen nach wie vor zu einer bestimmten Eintrittstemperatur gehören, auch wenn sie aus verschiedenen Einzelexperimenten stammen. Die daraus berechneten Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf die Temperatur und Konzentrationen am Reaktorausgang. Dies ist eine Konsequenz der Reaktorbilanz. Die weiteren Randbedingungen werden im folgenden Abschnitt detailliert erläutert.

Randbedingungen der PTR-Methode

In diesem Abschnitt wird eine systematische Übersicht über die Randbedingungen der PTR-Methode gegeben. Die Ausführungen sind Voraussetzungen für die Gültigkeit der vorgestellten Bilanzierung. Sie sind als Präzisierung der Aussagen in [4] zu verstehen, die in Bezug auf den Wärmeaustausch zwischen Reaktor und Umgebung und die Anwendbarkeit der Methode in Abhängigkeit der Wärmetönung der Reaktion in Widerspruch zu [16] stehen. In [16] wird behauptet, die Höhe der Wärmetönung der Reaktion sowie der Wärmeaustausch zwischen Reaktor und Umgebung hätten keinen Einfluß auf die Einhaltung der PTR-Randbedingungen.

Bei Reaktionen mit starker Wärmetönung treten im Festbettreaktor Gradienten in der Temperatur auf. Um trotz auftretender Temperaturgradienten die experimentellen Daten auswerten zu können, sind die folgenden Kriterien einzuhalten:

- Der Reaktor muß so durchströmt werden, daß es sich um einen Rohrreaktor mit Propfenströmung (PFTR) handelt. Bei der Bilanzierung wurde ideales PFTR-Verhalten vorausgesetzt.
- Es darf nicht zur Ausbildung radialer Profile hinsichtlich Temperatur, Konzentration oder Katalysatoraktivität kommen.
- Die Temperaturänderung muß so langsam erfolgen, daß der stationäre Zustand des Katalysators stets eingestellt ist, das heißt, daß der Katalysator zu jedem Zeitpunkt thermisch wie chemisch vollständig equilibriert (quasi stationär) vorliegt. Auch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an der Katalysatoroberfläche müssen im stationären Zustand sein. In allen Fällen, in denen der Katalysator nur langsam equilibriert, ist ein Temperaturprogramm mit entsprechend geringer Heizrate β zu wählen, gegebenenfalls muß bei konstanter Temperatur gemessen werden.
- Der Reaktor muß auf seiner gesamten Länge gleichmäßig aufgebaut sein (beispielsweise hinsichtlich Durchmesser, Wärmekopplung mit Umgebung, Katalysatorbeladung).

-
- Jedes Einzelexperiment einer Experimentserie soll bei den gleichen stationären Startbedingungen beginnen und mit identischem Temperaturprogramm für die Gaseintrittstemperatur ausgeführt werden.
 - Zeitabhängige Aktivitätsänderungen des Katalysators, das heißt Aktivierung wie auch Desaktivierung, müssen im Vergleich zum Untersuchungszeitraum eines Einzelexperimentes vernachlässigbar langsam sein. Trifft dies auch im Vergleich zum Untersuchungszeitraum einer Experimentserie zu, so ist ein Austausch des Katalysators vor einem neuen Einzelexperiment nicht erforderlich.
 - Bei Änderung der fluiddynamischen Verhältnisse im Inneren des Reaktors (durch Änderung der Durchflußrate) muß die pro Fläche, Kontaktzeit und Temperaturdifferenz aus dem Reaktor abfließende Wärmemenge innerhalb einer Experimentserie konstant sein. Dies ist eine Konsequenz der Reaktorbilanzierung. Da sich mit Verstreichen der Kontaktzeit auch die Umgebungstemperatur des Reaktors entsprechend dem Temperaturprogramm ändert, die Umgebungstemperatur hinsichtlich eines den Reaktor durchlaufenden Volumeninkrementes jedoch als konstant bilanziert wurde, gibt es zwangsläufig einen maximalen Wert für die Temperatursteigerung β , bei der die Randbedingung hinsichtlich des Wärmeaustausches nicht mehr erfüllbar ist. Die Zeitkonstante der Temperaturerhöhung ($1/\beta$) muß daher im Vergleich zur Kontaktzeitänderung groß sein. Selbstverständlich gilt dies analog auch für die reaktionsbedingten Temperatur- und Konzentrationsveränderungen innerhalb des Reaktors.

Die Einhaltung dieser Forderungen ist näherungsweise möglich. Es muß entweder durch Kontrollexperimente oder aber durch Berechnungen geprüft werden, ob die Randbedingungen erfüllt sind. In Abschnitt 5.1.1 werden die Testkriterien sowie die Art der Vorversuche zur Überprüfung auf Einhaltung der Randbedingungen der PTR-Methode am Beispiel der Ammoniaksynthese erläutert.

Die Ammoniaksynthese kennzeichnet ein eindeutiger Reaktionspfad (nur ein Brutto-Reaktionsschritt) und eine gute thermische Beherrschbarkeit der Reaktion im Labormaßstab. Aus all diesen Gründen ist die Ammoniaksynthese eine für die Validierung der PTR-Methode geeignete Testreaktion.

3.2 Kinetik der Ammoniaksynthese

Weltweit wird in fast allen modernen Anlagen zur Ammoniaksynthese Öl und Gas über Steam-Reforming-Prozesse als Wasserstoffquelle verwandt. Der benötigte Stickstoff ist aus der Luftverflüssigung zugänglich. Abb. 3.3 zeigt den Aufbau einer Ammoniaksyntheseanlage.

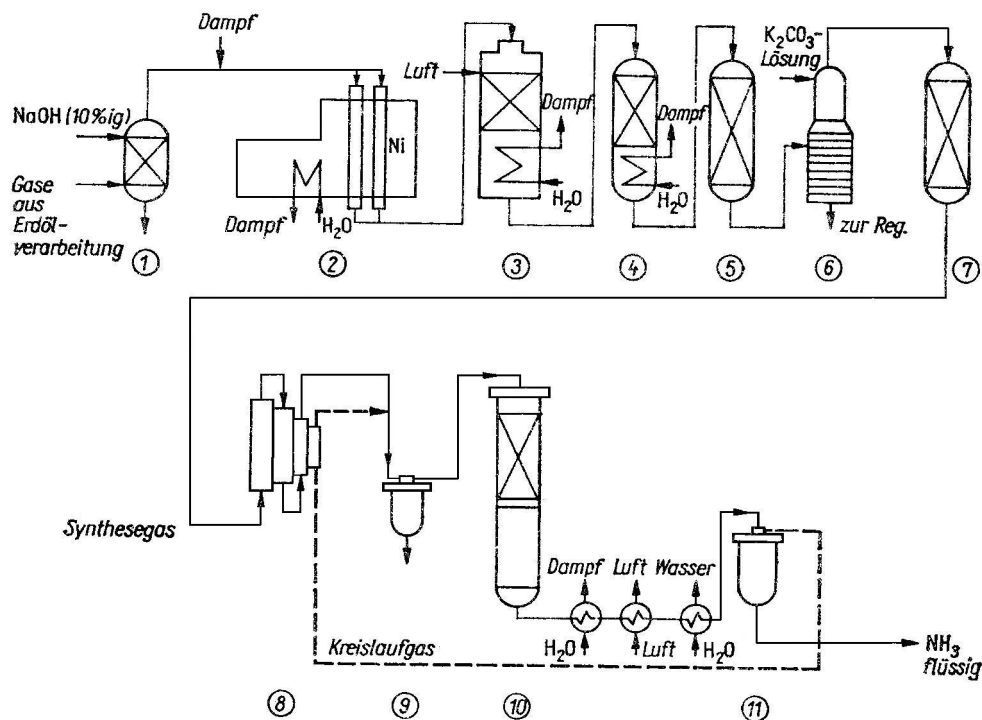
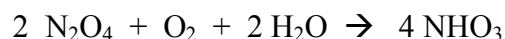
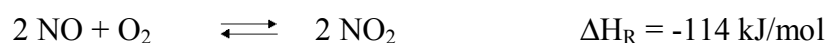
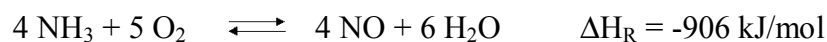


Abb. 3.3

Technologisches Fließbild einer Einstrang-Ammoniaksyntheseanlage [17]

- 1 Laugenwäscher / Abtrennung von Schwefel
- 2 Primärreformer
- 3 Sekundärreformer / Umwandlung Rest-Methan
- 4 Konverter / CO-Entfernung bei hoher Temperatur
- 5 Tieftemperaturkonverter
- 6 Absorber / Abtrennung von CO_2
- 7 Methanisator / Umwandlung von restlichem CO und CO_2 in Methan
- 8 Kompressor
- 9 NH_3 -Abscheider
- 10 Reaktor
- 11 NH_3 -Abscheider

Ammoniak ist eine der wichtigsten Industriechemikalien, 85 % werden zu Düngemitteln (wie z.B. Nitrophoska BASF) weiterverarbeitet. Das bedeutendste Folgeprodukt (mengenmäßig unter den zehn wichtigsten Industriechemikalien) ist daher Salpetersäure, die nach dem Ostwald-Verfahren aus der katalytischen Ammoniakverbrennung an Platin-Rhodium-Netzen gewonnen wird:



Die Ammoniaksynthese ist für die Darstellung von Aminen, Amiden, Aziden, Cyaniden, Imiden, Nitriden, Nitrilen, Nitroverbindungen und Oximen wichtig. Hydrazinderivate finden Verwendung als Polymerisationsinitiatoren, Ammoniumthiosulfat ist ein in der Photoindustrie unentbehrliches Fixiermittel. Sprengstoffe enthalten beispielsweise Nitroglycerin, Ammoniumnitrat, Nitrocellulose. Ammoniumphosphate finden unter anderem Verwendung als Flammenschutzmittel. Ammoniak wird in Kältemaschinen eingesetzt. Weitere Folgeprodukte des Ammoniaks sind Azo-Farbstoffe und Polymere (Polyacrylnitril, Acrylnitrilcopolymerisate, Polyamid6).

Der weltweite Verbrauch von Ammoniak liegt gegenwärtig in der Größenordnung von 10^8 Tonnen pro Jahr [18]. Der Anstieg der weltweiten Ammoniakproduktion in den letzten neunzig Jahren ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1
Entwicklung der weltweiten Ammoniakproduktion

Ammoniakproduktion weltweit	
Jahr	10^6 t/a
1913	0,01
1916	0,09
1917	0,33
1937	0,76
1945	4,5
1970	61
1983	102
1993	112

Das Konzept aller Ammoniaksyntheseanlagen basiert auf den Arbeiten von Fritz Haber *) um 1904 (Nobelpreis Chemie 1918) und ist durch Reaktantenrückführung sowie Hochdruck gekennzeichnet [19] [20].

Nach dem Prinzip von Le-Chatelier läßt sich für die Optimierung der exothermen Gleichgewichtsreaktion,



die unter Volumenverminderung stattfindet, folgender Optimierungskonflikt formulieren:

Die Reaktion soll bei einem möglichst hohem Druck und kleinen Temperaturen stattfinden, damit die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts so weit als möglich zu Gunsten des Ammoniaks verschoben wird. Andererseits ist die Zeit, die die Reaktion zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigte, erst bei höheren Temperaturen (400°C) ausreichend schnell.

Die Prozeßkosten sind hinsichtlich der Kompressionskosten, der Synthesegasreinigung und der Katalysatoraktivität zu optimieren. Carl Bosch und Alvin Mittasch haben 8000 Katalysatoren unterschiedlichster Zusammensetzungen in den Laboratorien der Badischen Anilin und Soda Fabriken (BASF) untersucht. Vergleichbare Vorgehensweisen werden im Rahmen kombinatorischer Katalysatorentwicklungen praktiziert [21]. Der Grund hierfür ist in den geringen Kenntnissen über die atomaren Prozesse bei der heterogenen Katalyse zu sehen, was die Entwicklung wissensbasierter Ansätze für die Katalysatorentwicklung immer noch einschränkt.

Die bis zum heutigen Tage verwandten Katalysatoren für die Ammoniaksynthese basieren auf dem BASF-Patent aus dem Jahre 1910, das einen Eisen-Aluminiumoxid-Katalysator mit Calcium und Kalium als Promotoren beschreibt. Geringfügige Modifikationen bezüglich der Zusammensetzung wurden von Haldor-Topsøe durchgeführt. Das im Roh-Katalysator enthaltene Fe_3O_4 wird in Gegenwart von H_2 zu hochporösem $\alpha\text{-Fe}$ reduziert. Die Jahrzehnte dauernde ökonomische Optimierung der Ammoniaksynthese hat zu typischen Prozeßbedingungen (Systemdruck von 300 bis 400 bar und Temperaturen zwischen 400 und 500 °C) geführt [18].

*) Gerade wegen seiner großen Verdienste um die Chemie des Stickstoffs soll das ethisch falsche Verhalten Habers nicht unerwähnt bleiben. In den Jahren 1914 bis 1920 ist er maßgeblich für die Entwicklung und in seiner Funktion als Hauptmann der Reichswehr teilweise persönlich für den Einsatz von Massenvernichtungswaffen (Phosgen, Senfgas, Cyclon B) verantwortlich.

Ein zweiter industriell verwendbarer Katalysator wurde erst über 60 Jahre später entdeckt. Es handelt sich dabei um eine von der BP entwickelte Rezeptur von Ruthenium-Graphit mit Barium und Cäsium als Promotoren. Aika und Ozaki [22] haben solche Katalysatorsysteme untersucht.

Für die industriell gängigen Katalysatoren BASF S6-10 und den in der Zusammensetzung sehr ähnlichen Katalysator KM1R von Haldor-Topsøe sind aus den vergangenen vier Jahrzehnten umfangreiche Literaturdaten in einem großen Bereich von Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Verweilzeit) verfügbar [23] [24] [25] [26] [27] [28]. Von den Untersuchungen von Nielsen [24] bis in die Gegenwart sind dabei Datenumfang, Untersuchungsmethoden und kinetische Modelle kontinuierlich weiterentwickelt worden [25] [27] [29]. Dieser Typ von Katalysatoren hat sich in der industriellen Anwendung bewährt. Die Ausgangsmaterialien sind kostengünstig zugänglich und der Katalysator ist für seine gute chemische Stabilität bekannt, was sich in der industriellen Produktion in langen Standzeiten von bis zu 15 Jahren widerspiegelt.

Emmett und Brunauer haben [30] bereits in den dreißiger Jahren die N₂-Adsorption an industriellen Katalysatoren dieses Typs untersucht. Später konnten Ozaki, Taylor und Boudart [29] aus Versuchen mit Deuterium an Stelle von Wasserstoff schließen, daß Wasserstoff nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt beteiligt sein kann, denn die von ihnen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für Wasserstoff und Deuterium waren identisch.

Ist der Bereich der Reaktionsbedingungen, für den das kinetische Modell gelten soll, klein und soll lediglich in diesem Bereich interpoliert werden, genügt es häufig, einen formalkinetischen Ansatz zu verwenden. Je einfacher das Modell, desto geringer ist der mathematische Aufwand für die Parametersuche, desto eingeschränkter ist jedoch auch die Extrapolierbarkeit des Modells. Zur Beschreibung eines Ausschnitts des kinetisch kontrollierten Bereiches der Ammoniaksynthese wird für den Vergleich der Aktivität verschiedener Katalysatoren in einem engen Bereich an Reaktionsbedingungen bis in unsere Zeit immer wieder auf einen einfachen Potenzansatz zurückgegriffen. [3] [22] [25] [31]

$$r = k \cdot P_{N_2}^a \cdot P_{H_2}^b \cdot P_{NH_3}^c \quad (3-11)$$

Das erste kinetische Modell, das die Chemisorption des Stickstoffs als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt annimmt, wurde von Temkin und Pyzhev [32] im

Jahre 1940 formuliert. Sie nahmen an, daß die Adsorptionswärme linear mit der Bedeckung der freien Katalysezentren abnimmt.

$$r = k_1 \cdot P_{N_2} \cdot \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^a - k_2 \cdot \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^b \quad (3-12)$$

Ozaki, Taylor und Boudart [29] haben einen Satz von Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen mit unterschiedlichsten Annahmen über die Adsorptionsenergie und Oberflächenspezies formuliert. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen unterscheiden sich ausschließlich in den Exponenten a und b in Gl. (3-13).

$$r = \frac{k \cdot P_{N_2}}{\left(1 + K \cdot P_{NH_3} / P_{H_2}^a \right)^b} \quad (3-13)$$

In der Absicht, den so beschreibbaren Bereich der Reaktionsbedingungen weiter zu vergrößern, haben Nielsen et al. [24] die diversen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen in einer verallgemeinerten Form in Gl. (3-14) zusammengeführt und die Exponenten a und b im Rahmen der Parametersuche bestimmt.

$$r = \frac{k_2 \cdot \left(K_{ggw}^2 \cdot P_{N_2} - P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3 \right)}{\left(1 + K \cdot P_{NH_3} / P_{H_2}^a \right)^b} \quad (3-14)$$

Untersuchungen aus dem Bereich Surface Science [33] [34] haben Informationen über den Reaktionsmechanismus verfügbar gemacht und zur Entwicklung detaillierter mikrokinetischer Modelle geführt.

In den achtziger Jahren wurde von Stoltze und Nørskov [25] ein mikrokinetisches Modell vorgeschlagen, dessen Anwendung in Untersuchungen von Sehested et al. [27] demonstriert wurde. Es wird in Abschnitt 5.1.3 näher erläutert und im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwandt.

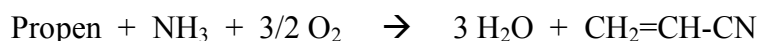
Alle genannten Modelle setzen die dissoziative Stickstoffadsorption als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion voraus. Diese Annahme wird durch zahlreiche Arbeiten gestützt. Eine Übersicht über die verfügbaren kinetischen Informationen und kinetischen Modelle wird von Aparicio und Dumesic [35] und von Dumesic und Trevino [28] gegeben. Sie erläutern die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und die Frage nach den Oberflächenspezies auf dem Katalysator unter Reaktionsbedingungen.

Für die Untersuchungen zur Ammoniaksynthese in der vorliegenden Arbeit wird der Katalysator BASF S6-10 aufgrund seiner guten chemischen Stabilität und der umfangreichen Informationen, die aus der Literatur zugänglich sind, verwandt.

3.3 Kinetik der oxidativen Dehydrierung von Propan

Die Chemie der kurzkettigen Alkane (C_1 - C_4) ist Gegenstand intensiver Forschung. Sie sind über die Naphtaspaltung aus Erdöl oder direkt aus Erdgas verfügbar. Die weltweit bekannten Mineralölvorkommen sind etwas kleiner als die Erdgasreserven [36]. Die wesentlich größeren weltweiten Kohlevorkommen sind weit weniger rationell zu fördern und zu verteilen als Öl und Gas. In Anbetracht der zunehmenden Erschließung regenerativer Energiequellen ist ein wichtiges Entwicklungsziel der kommenden Jahrzehnte, die wertvollen Rohstoffe Erdöl und Erdgas, nicht mehr in dem bisherigen Umfang als Primärenergieträger zu vergeuden, um diese attraktive Rohstoffbasis für die Chemie möglichst lange erhalten zu können.

Ein wichtiger und vielfältig einsetzbarer Rohstoff für die chemische Industrie ist Propen. In Abb. 3.4 sind in Form eines Propenstammbaumes die wichtigsten Folgeprodukte des Propens aufgeführt. Nitroglycerin (aus Glycerin und Nitriersäure) ist vielfach als Sprengstoff und wegen seiner pharmazeutischen Eigenschaften in der Therapie von Bluthochdruck eingesetzt. Acrylsäure und Aceton werden für Farben, Lacke und Klebstoffe benötigt. Acrylnitril dient als Rohstoff für Polyacrylnitrilfasern und Reaktionsklebstoffen. Polypropylen ist ein inzwischen in fast allen Bereichen des täglichen Lebens anzutreffender Kunststoff [37]. Für die Herstellung von Acrylnitril nach dem Verfahren von Standard Oil of Ohio (Sohio) werden sowohl Propen wie auch Ammoniak benötigt:



Aus Propylenoxid und Ammoniak werden Isopropanolamine hergestellt, ein Vorprodukt für Detergentien, Farbstoffe, Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln. Acrolein, Acrylsäure und Polypropylen sind die mengenmäßig bedeutendsten Folgeprodukte auf Propenbasis.

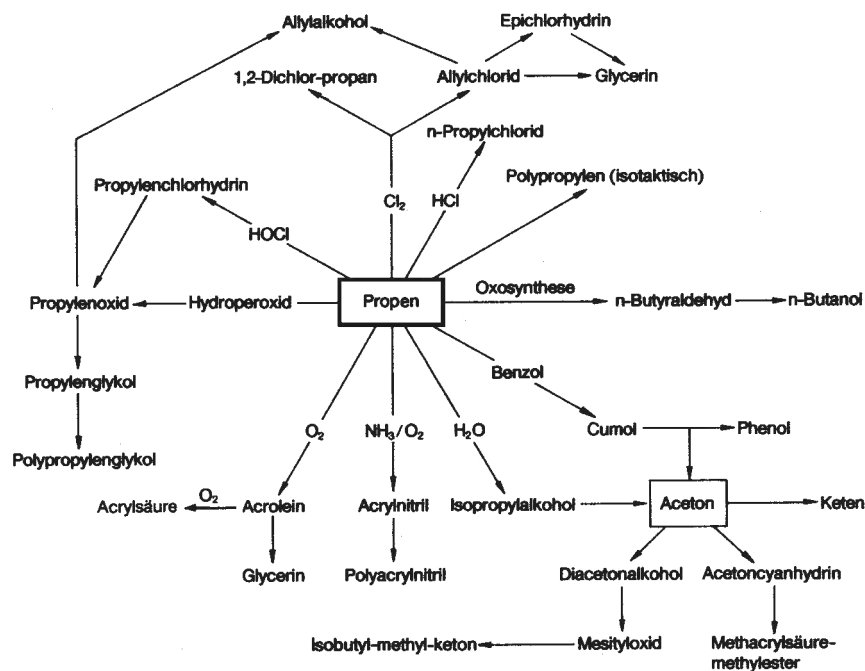


Abb. 3.4
Propenstammbaum [37]

Tabelle 3.2
Weltweiter Propenbedarf [36]

	Propenbedarf / Mio t/a			Raffinerieprodukte / Mio t/a		
	1976	1986	1996	1973	1983	1993
USA	4,4	7,0	12,2	825	730	690
Japan	2,6	3,0	4,4	260	220	180
Dt.	1,4	2,4	3,5			120

Im Vergleich sowohl mit dem Gesamtumfang der Raffinerieprodukte als auch mit dem wachsenden Bedarf an Ethylen und anderen Olefinen, die Co-Produkte im traditionellen Propen-Erzeugungsprozeß sind, ist der Bedarf an Propen in den letzten Jahrzehnten überproportional gestiegen (siehe Tabelle 3.2).

Da die beim thermischen Cracken von Erdöl anfallende Menge Propen den industriellen Bedarf seit den achtziger Jahren nicht mehr deckt, wird zusätzlich benötigtes Propen katalytisch durch Dehydrierung von Propan hergestellt. Dieser Prozeß ist endotherm und damit energie- und kostenintensiv. Die Reaktion benötigt hohe Temperaturen ($>800\text{K}$) und wird durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert. Koksabscheidungen vermindern die Katalysatoraktivität und –lebensdauer. Die Reaktivierung der verkokten Katalysatoren ist ein weiterer Kostenfaktor. Ein alternativer Darstellungsweg, die oxidative Dehydrierung von Propan (ODH Propan) mittels Sauerstoff, ist gegenwärtig Gegenstand zahlreicher Forschungsaktivitäten. Die hierbei ablaufenden Brutto-Reaktionswege sind in Abb. 3.5 dargestellt.

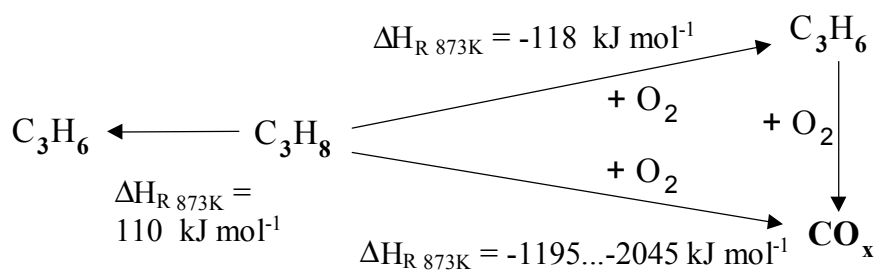


Abb. 3.5

Reaktionsschema oxidative vs. nichtoxidative Dehydrierung von Propan

Die ODH Propan bietet gegebenenfalls die Vorteile, keiner Gleichgewichtslimitierung zu unterliegen und energetisch günstiger als das nicht oxidative Verfahren durchgeführt werden zu können. Die Reaktion verläuft nach einem komplizierten Mechanismus, bei dem Parallelreaktionen und Folgereaktionen auftreten und kann bereits bei geringeren Temperaturen als 500°C realisiert werden. Die Katalysatoren benötigen wegen der Anwesenheit von Sauerstoff keine Regeneration, da sie nicht verkoken.

Für die ODH Propan existieren zwei verschiedenartige Katalysatortypen.

Platin- Al_2O_3 und $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ –Katalysatoren werden in dem industriellen endothermen Prozess eingesetzt. Beretta und Forzatti [38] [39] haben Pt-Katalysatoren, Buyevskaya und Baerns [40] haben Seltenerdoxidkatalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Propan untersucht. Diese Katalysatoren vermitteln durch die an ihnen ablaufende Totaloxidation die Dehydrierung in der Gasphase über einen Radikal-Kettenmechanismus. Bei Temperaturen unter 500°C läuft ausschließlich die katalytische Totaloxidation ab. Bei höheren Temperaturen laufen homogene Gasphasenreaktionen auch ohne den Katalysator ab. Die Katalysatoren dienen zur Zündung. Die Idee zu einer möglichen Prozeßvariante besteht in der Kombination der exothermen Propanoxidation mit der endothermen thermischen Dehydrierung von Propan und verfolgt das Ziel, die thermodynamische Limitierung aufzuheben und einen autothermen Prozeß zu realisieren. Aus der pyrolyseartigen Reaktion lassen sich jedoch Olefine nur bei geringen Ausbeuten und kleinen Selektivitäten gewinnen. Das Interesse an solchen Katalysatorsystemen für die oxidative Dehydrierung hat in den letzten Jahren nachgelassen.

Ein anderer Ansatz basiert auf der Verwendung von Übergangsmetalloxiden, die als Redoxkatalysatoren [41] [42] [43] wirken. Mamedov et al. [44] fanden, daß die auf Vanadium basierenden Katalysatoren zu den aktivsten und selektivsten bislang bekannten ODH Katalysatoren zählen. Creaser und Andersson [45] untersuchten sechs unterschiedliche kinetische Modelle. Ihr ursprüngliches Ziel, aus der Modelldiskriminierung mechanistische Informationen zu gewinnen, konnten sie jedoch nicht erreichen. Obwohl zwei der sechs Modelle nur formalkinetischer Natur waren und eine faktorielle Versuchsplanung [46] zugrunde lag, gelang es nicht, zwischen den Modellen zu diskriminieren, da nach den Parameteranpassungen für alle sechs Modelle gleich große Abweichungen zwischen Modell- und Experimentwerten resultierten. Die faktorielle Versuchsplanung verfolgt das Ziel, mit möglichst wenigen stationären Betriebspunkten bzw. Versuchsbedingungen den größtmöglichen Bereich an experimentellen Bedingungen abzudecken und eine für die Parametersuche geeignete Datenbasis zu schaffen. Offensichtlich reichte in dem zitierten Fall die Datenbasis trotzdem nicht aus, um eines der vorgeschlagenen Modelle favorisieren zu können.

Grabowski et al. [47] konnten mit Hilfe von Transientenexperimenten zeigen, daß bei dem ersten Schritt der Propanumsetzung das Propan aus der Gasphase mit adsorbiertem Sauerstoff bzw. Gittersauerstoff am Katalysator reagiert [43] [45] [48] [49] und nach der

Propendesorption Anionenleerstellen hinterläßt. Nach dissoziativer Adsorption von Sauerstoff erfolgt anschließend die Reoxidation des katalytischen Zentrums (Mars Van Krevelen Mechanismus) [48] [50] [42].

Chen et al. [50] konnten das von Blasco et al. [51] vorgeschlagene einfache Reaktionsnetzwerk (Dreiecksschema, Abb. 3.5) mit Hilfe von Isotopenmarkierungsexperimenten als brauchbares Modell für den Reaktionsverlauf bestätigen. Dies steht im Einklang mit zahlreichen anderen Untersuchungen, zum Beispiel [42] [52] [53] [54] [47]. Gleichzeitig gelang Chen et al. der Nachweis, daß CO_2 sowohl aus der Primäroxidation von Propan (Parallelreaktion) als auch aus der Sekundäroxidation von Propen (Folgereaktion) gebildet wird, während CO ausschließlich das Produkt der Sekundäroxidation ist. Aus dem Vergleich [54] von Untersuchungen verschiedener Forschergruppen an den unterschiedlichsten Katalysatoren kamen Chen et al. außerdem zu dem Schluß, daß unterschiedliche Redox-Katalysatoren die Reaktion über die gleichen elementaren Reaktionsschritte führen müssen.

Khodakov et al. [52] haben den Vanadiumgehalt und die Zusammensetzung des Trägers variiert und vorgeschlagen, daß für die Selektivoxidation wie auch für die Totaloxidation die gleichen aktiven Katalysatorzentren verantwortlich sind, da in ihren Experimenten die Verhältnisse der Geschwindigkeitskoeffizienten von Propenbildung zu Propenverbrennung trägerunabhängig waren. Die Frage der Unterscheidung zwischen ein- und zwei-Zentren Oxidation konnte von Grabowski et al. [47] im Rahmen einer Modelldiskriminierung nicht zufriedenstellend geklärt werden. Sowohl Grabowski et al. [47] wie auch Creaser [45] berücksichtigen jedoch die unterschiedlichen Totaloxidationswege [50], die zu CO und CO_2 führen, nicht. Sie nehmen statt dessen einen Pauschalreaktionsweg zu CO_x an. Möglicherweise liegt hierin der Grund für das Versagen der Modelldiskriminierungen, da die zu vergleichenden Modelle alle den gleichen Modellfehler aufweisen. Kondratenko et al. [55] und Chen et al. [56] vermuten zwei unterschiedliche katalytisch aktive Zentren am Katalysator, von denen nur eine für die Totaloxidation verantwortlich sein soll. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren mit einem Vanadiumgehalt von 4,6 wt-% haben sich bei diesen Untersuchungen als optimal erwiesen. Für die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente zur ODH Propan wurde ein Katalysator identischer Zusammensetzung [55] verwandt. Die bislang mit verschiedenen vanadiumhaltigen Katalysatoren erzielten Ausbeuten reichen jedoch nicht aus, um das bestehende Verfahren abzulösen [57]. Die Suche

nach besseren Katalysatoren, reaktionskinetischen Modellen und optimalen Reaktionsbedingungen ist noch nicht beendet.

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel der ODH Propan gezeigt, welchen interessanten Beitrag die weniger zeitintensive PTR-Methode im Rahmen kinetischer Untersuchungen zu leisten vermag, insbesondere können hierbei Informationen über die Anwendbarkeit der PTR-Methode bei Reaktionen mit starker Wärmetönung gewonnen und die Grenzen der Methode aufgezeigt werden.

4 Experimentelles

Im Folgenden wird die experimentelle Vorgehensweise bei den zwei Beispielreaktionen Ammoniaksynthese und Oxidative Dehydrierung von Propan (ODH Propan) erläutert. Zunächst werden Apparatur (Abschnitt 4.1) sowie Katalysatoren und Reaktionkomponenten (Abschnitt 4.2) beschrieben. Die Versuchsbedingungen der katalytischen Messungen und der experimentelle Ablauf werden in Abschnitt 4.3 vorgestellt. Auf Kalibrierung und Betriebsbedingungen der Analytik wird hierbei eingegangen. Anschließend wird in Abschnitt 4.4 die Auswertung der Meßdaten erläutert. Die Abschätzung der Fehler gemessener Größen erfolgt im Abschnitt 4.5

4.1 Apparatur

Die Abbildung 4.1 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der PTR-Versuchsanlage. Sie kann bis zu einem Systemdruck von 20 bar und in einem Temperaturbereich von RT bis 500°C betrieben werden. Die Automatisierung erlaubt die Regelung der Gasdosiergeräte, der Ofentemperatur sowie die Erfassung der Temperaturmeßwerte. Es können bis zu vier Gase gleichzeitig dosiert werden. Die Steuerung und Datenerfassung der Analysengeräte erfolgt mit separaten Rechnern.

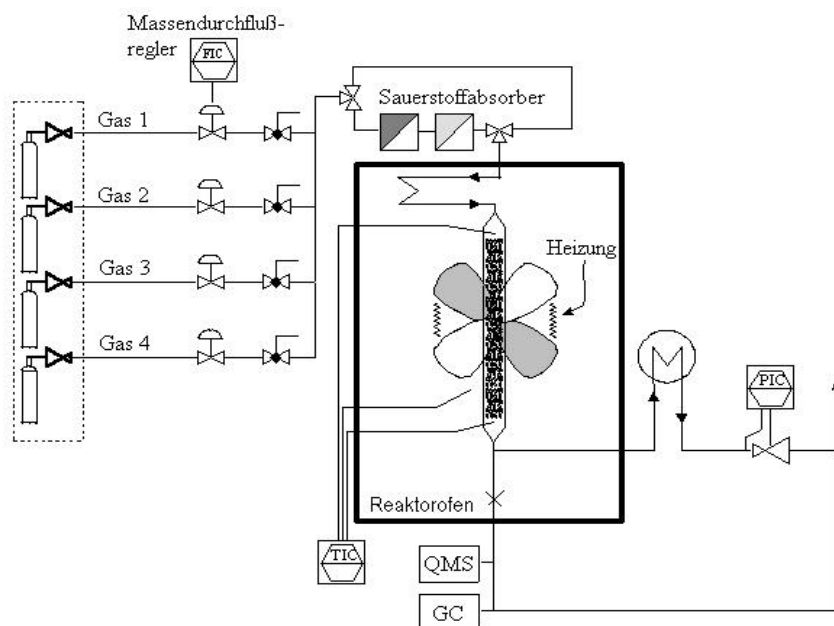


Abb. 4.1
Schematisches Fließbild der PTR-Anlage

Gasdosierung

Für die Dosierung der Gase werden elektronische Massendurchflußregler vom Typ Bronkhorst F-201C eingesetzt, deren Funktionsprinzip auf der Messung der Wärmeabfuhr an einer Heizwendel beruht. Die Regelung ist damit weitgehend unabhängig vom Systemdruck innerhalb der Apparatur. Die Kalibrierung der Regler erfolgt mit den bei den Reaktionen eingesetzten Eduktgasen unter Verwendung eines Blasen Zählers durch Messung der Volumenströme pro Zeiteinheit unter Berücksichtigung von Raumtemperatur und Luftdruck bei Annahme des idealen Gasgesetzes. Es wird auf Normalbedingungen (101325 Pa, 0°C) bezogen.

Das Druckhalteventil (Bronkhorst P-502C / F-033C) hinter dem Reaktor ist mit einem elektronischen Druckabnehmer ausgestattet, der den Systemdruck in Form eines Spannungswertes U (0..5 VDC) an den Steuerrechner überträgt.

Reaktor

Der Reaktor ist vertikal in einem temperaturgeregelten Umluftofen platziert. Die Geschwindigkeit, mit der die Ofenluft bei Raumtemperatur umgewälzt wird, wurde mit einem Anemometer (Testo 0635.1044/105B) bestimmt. Sie beträgt bei Raumtemperatur 0,8-1,0 m/s. Die Reaktortemperatur folgt der Ofentemperatur entsprechend der thermischen Kopplung zwischen Reaktor und Ofen.

Der Reaktor hat bei der Ammoniaksynthese und der ODH Propan gänzlich verschiedenen Anforderungen zu entsprechen. Bevor jedoch die Unterschiede der Reaktoren näher erläutert werden, sei zunächst auf das gemeinsame Funktionsprinzip beider Reaktorausführungen hingewiesen: Das Gas ist nach Durchlaufen eines Vorheizers am Reaktoreingang auf Ofentemperatur vorgewärmt, es verläßt das Katalysatorbett entsprechend des Wärmeverbrauchs oder der Wärmeproduktion durch Reaktion mit niedrigerer oder höherer Temperatur. Der Vorheizer ist ein im Ofenraum platziertes Rohr, das als Wärmetauscher fungiert. Die beiden Reaktorausführungen sind in Abb. 4.2 dargestellt.

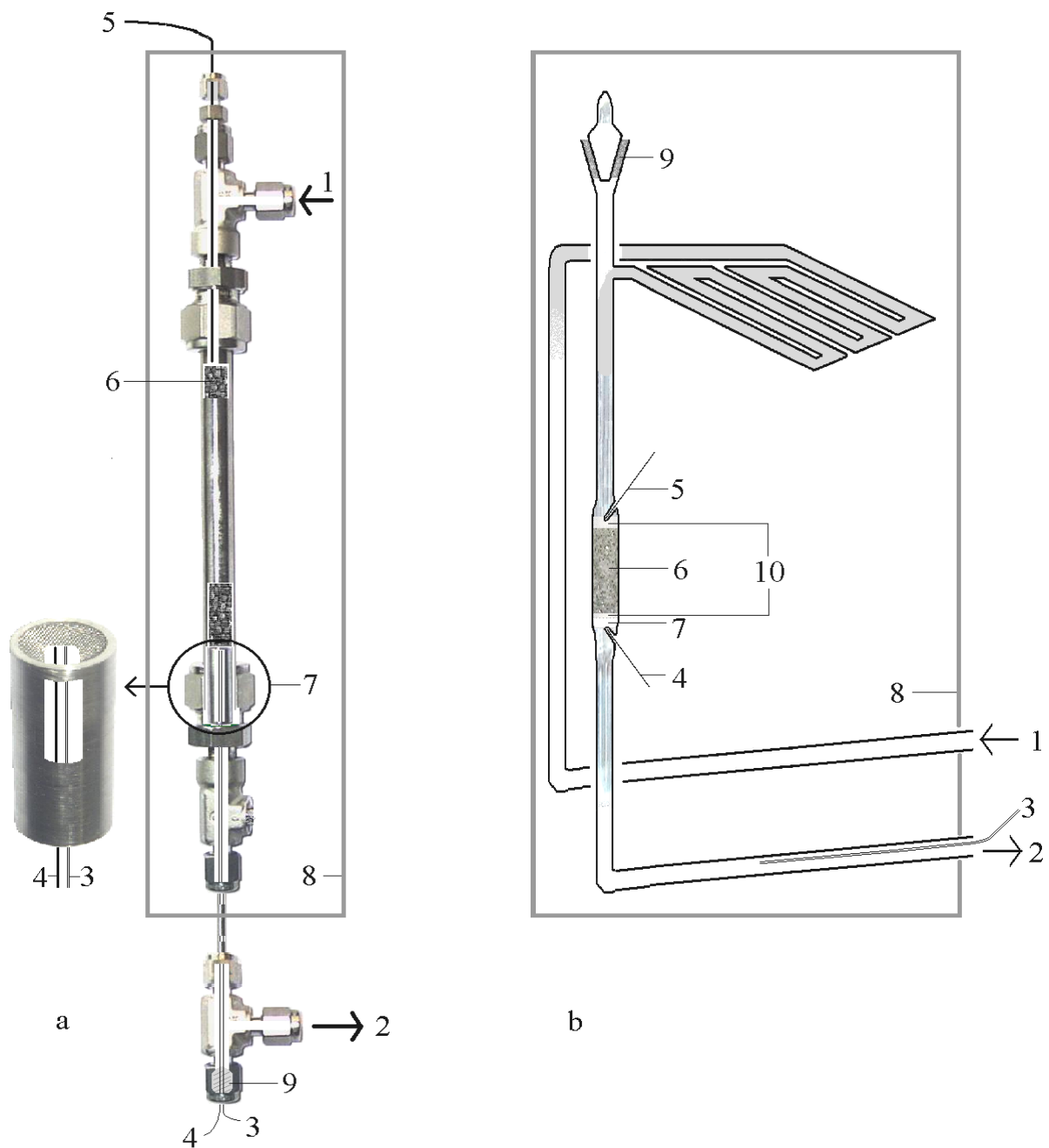


Abb. 4.2

- a Edelstahlreaktor für die Ammoniaksynthese
 b Quarzglasreaktor mit Vorheizer für die oxidative Dehydrierung von Propan
- 1 Eduktgaszuführung
 2 Produktgasabführung
 3 Kapillare (Proben-Lanze)
 4 Thermoelement Katalysatorbettausgang
 5 Thermoelement Katalysatorbetteingang
 6 Katalysatorbett
 7 a Hülse mit Sieb b Fritte
 8 Ofen
 9 Dichtung
 10 Quarzsandschüttung

Für die Untersuchungen zur Ammoniaksynthese wurde ein Strömungsrohrreaktor aus Edelstahl Sorte 316 (Abb. 4.2a) verwandt. Der Edelstahlreaktor ist bei den vorgesehenen Betriebsbedingungen thermisch stabil, druckdicht und verhält sich bezüglich der Ammoniaksynthese inert. Die Katalysatorschüttung wird durch ein im Reaktor befindliches Edelstahlsieb gehalten. Der Vorheizer besteht aus einem 5 m langen Edelstahlrohr mit 1/8“ Durchmesser. Das Sieb ist in einer Hülse (Abb. 4.2a-7) fixiert, die auf der Reduzierschraubung des Reaktors aufliegt und bei der Installation durch die Verschraubung mit dem Reaktor verquetscht wird. Die Thermoelemente werden am Reaktoreingang über ein T-Stück und am Reaktorausgang in der Abgasleitung zugeführt.

Bei der oxidativen Dehydrierung von Propan sind aufgrund der sehr exothermen Reaktion hohe Temperaturspitzen innerhalb des Reaktors zu erwarten. Das Reaktormaterial muß daher eine sehr hohe thermische Stabilität aufweisen. Außerdem verhält sich Stahl erfahrungsgemäß bei der ODH Propan nicht inert, sondern katalysiert seinerseits die Reaktion. Selbst wenn die Fragen der Betriebssicherheit gelöst werden könnten, so würde bei Verwendung eines Stahlreaktors nicht zwischen dem katalytischen Effekt der Reaktorwand und des eigentlichen Katalysators unterschieden werden können. Zur Lösung dieses Problems wurde ein Quarzglasreaktor entwickelt und gebaut. Dieser spezielle Reaktor ist nur für verhältnismäßig geringe Drücke (bis 1,4 bar) geeignet, dafür jedoch katalytisch inert und von hervorragender Temperaturbeständigkeit (bis ca. 1000°C). Reaktor und Vorheizer sind bei dieser Konstruktion aus einem Werkstück (Abb. 4.2b), das heißt, der Vorheizer besteht ebenfalls aus Quarzglasrohr und ein Kontakt von heißen Reaktionsgasen mit andernfalls erforderlichen Verschraubungen wird vermieden. Das Katalysatorbett wird durch eine in das Quarzglasrohr eingeschmolzene Fritte in Position gehalten. Die Quarzglasschüttung vor dem Katalysatorbett dient dazu, die Eduktgase gleichmäßig auf das katalytisch aktive Bett treffen zu lassen. Die Quarzglasschüttung am Ende des Katalysatorbettes schützt die Fritte vor Verunreinigungen und stellt so die Wiederverwendbarkeit des Reaktors sicher. Hinter der Quarzfritte ist eine Quarzschüttung in das Rohr eingebracht. Sie dient sowohl der Totvolumenverringerung des Reaktorausganges als auch der Unterdrückung von Gasphasenreaktionen. Die Temperaturmessung erfolgt an zwei in das Rohr geformten Nasen, in die Thermoelemente mit einem keramischen Hochtemperaturkleber fixiert werden.

Die geometrischen Abmessungen der beiden verwandten Reaktoren sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.1
Betriebsbedingungen und Abmessungen

Parameter	Einheit	Reaktor A	Reaktor B
Reaktormaterial		Edelstahl 316	Quarzglas
λ_{Wand}	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	15	1
$L_{\text{Vorheizer}}$	m	5	1,8
Reaktion		NH_3 -Synthese	ODH Propan
Katalysator		α -Fe	$\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
d_{Partikel}	10^{-6} m	250–800	250-350
ϵ		0,4	0,4
m_{Kat}	10^{-3} kg	0,250	5,000
d_{Wand}	10^{-3} m	1,0	1,0
$\varnothing_{\text{innen}}$	10^{-3} m	8,0	6,0
L_{Reaktor}	10^{-3} m	70	20
A_{Reaktor}	10^{-6} m^2	50,3	28,3
V_{Reaktor}	10^{-6} m^3	3,52	0,56

Analytik

Bei der Ammoniaksynthese erfolgt die Probennahme über eine als Lanze eingeführte 1/32“-Kapillare unmittelbar am Reaktorausgang. Die Kapillare ist unter dem das Katalysatorbett haltenden Sieb innerhalb der Hülse zentriert platziert, wo auch die Reaktorausgangstemperatur T_{aus} gemessen wird. Es wird ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS, Vacuum Generators Gaslab 300) mit beheizter Kapillare und beheizter Rezipientenkammer verwandt. Um das QMS ebenfalls unter Hochdruck betreiben zu können, wurde eine Kapillare mit entsprechend engem Innendurchmesser (ID 0,12 mm) mit hohem

Druckverlust eingesetzt, denn der Druckabfall zwischen Reaktor und Rezipientenkammer des Massenspektrometers würde andernfalls zu einem zu großen Gasfluß führen und das Analysengerät zerstören. Das QMS ist mit einem Faradaydetektor ausgestattet. Ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) hat im Allgemeinen den Vorteil größerer Empfindlichkeit, er eignet sich jedoch nicht für Anwendungen, in denen korrosive Gase wie Ammoniak oder Sauerstoff analysiert werden müssen, weil die durch diese Stoffe hervorgerufene rasche Alterung des Detektors zu einer fortschreitenden Verfälschung der Analysenwerte bis hin zur Zerstörung des Detektors, das heißt, zu einer geringen Verfügbarkeit des Analysengerätes, führt. Aus diesem Grunde wird ein Faradaydetektor verwandt. Die Berechnung der Parameter des Hochfrequenzgenerators und dessen Steuerung erfolgt nach Messung der Kalibrierkomponenten automatisiert durch die Steuersoftware. Kalibriert werden die Massenzahlen 2 (Wasserstoff) ; 14 (Stickstoff) ; 28 (Stickstoff) ; 32 (Sauerstoff).

In der Rezipientenkammer des QMS herrscht ein Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die fused silica-Probenkapillare ist auf 170 °C temperiert. Die Beschleunigungsspannung beträgt 70 eV. Die Auswertung der gemessenen Intensitäten erfolgt mit der Software *Gasworks* V. 1.0 b 200.

Die Detektion der Temperaturen erfolgt mit Thermoelementen Typ K der Fa. Thermocoax.

Bei der oxidativen Dehydrierung von Propan erfolgt die Probennahme aus dem Abgasstrom bei Raumtemperatur, außerhalb des Ofenraumes, mit einer 1/16“ Edelstahl-Kapillare. Edelstahl in der Zone hoher Temperatur würde wegen seiner katalytischen Aktivität das Ergebnis verfälschen. Für die ODH Propan ist die Massenspektrometrie als analytische Methode nicht geeignet, da eine Auswertung wegen der zahlreiche Überlagerungen von Massenzahlen zu einer zu großen Ungenauigkeit hinsichtlich der interessierenden Molenbrüche führt. Beispielsweise haben Stickstoff und Kohlenmonoxid beide ihre Molpeaks bei der Massenzahl 28, Propan und Kohlendioxid beide bei 44. Daher wird ein Mikro-GC (Varian-Chrompack, CP 2002) verwandt. Die eindeutige Zuordnung von Retentionszeiten zu einzelnen Spezies ermöglicht es, die analytischen Fehler gering ($<2\%$) zu halten. Hierauf wird im Abschnitt 4.5 (Meßfehler) näher eingegangen. Ein weiterer Vorteil eines GC ist, daß nicht erwartete Reaktionsprodukte erkannt und analysiert werden können. Der Micro-GC verfügt über ein beheizbares Einlaßsystem, um Kondensation von bei der Reaktion entstehendem Wasser zu verhindern. Die Trennung der Gasgemische erfolgt parallel über eine Pora-Plot-Q-Trennsäule sowie über eine Molsieb 5A-Säule von jeweils 10 m Länge. Während die PPQ-

Säule zur Trennung von Ne, O₂, N₂, CO, CH₄ geeignet ist, erfolgt auf der M5A-Säule der Nachweis von CO₂, H₂O, sowie der Kohlenwasserstoffe. Beide Trennsäulen sind mit separaten Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLDs) ausgestattet.

Die Vordrücke der GC-Säulen werden für die PPQ-Säule auf 110 kPa, für die M5A-Säule auf 120 kPa eingestellt. Leitungen, Injektor und GC-Säulen werden bei einer Temperatur von 80°C betrieben, denn diese Betriebsbedingungen des Mikro-GC haben sich als optimal erwiesen, um einerseits möglichst kurze Analysenzeitintervalle zu realisieren, und andererseits überlappungsfreie Chromatogramme und damit zuverlässige Analysenwerte zu erhalten.

Zur Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme wird die Software Maestro (Version 4.5) der Fa. Chrompack eingesetzt.

4.2 Katalysatoren und Reaktionskomponenten

Katalysator für die Ammoniaksynthese

Für die Ammoniaksynthese wurde ein kommerzieller Katalysator (BASF S6-10) eingesetzt. Die Zusammensetzung des Katalysators vor seiner Reduktion im Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch ist in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2
Zusammensetzung des Katalysatorprecursors BASF S6-10 [33]

Element	Anteil / atom-%
Fe	40,5
K	0,35
Al	2
Ca	1,7
O	53,2

Es werden 5,000 g einer durch Sieben des in Stücke gebrochenen Katalysators gewonnenen Kornfraktion von 250-800 μm eingesetzt. Die Aktivierung des Katalysators erfolgt unter stöchiometrischer Eduktgasmischung $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1:3$. Die Temperatur wird um 2 K/min ausgehend von Raumtemperatur bis auf 670 K erhöht. Die Endtemperatur wird 5 Tage konstant gehalten. Nunmehr hat der Katalysator den Zustand maximaler Aktivität erreicht.

Der Al_2O_3 -Anteil im Katalysator fungiert als Strukturstabilisator und hemmt ein Sintern der Katalysator-Eisenteilchen. Der Einfluß des K_2O ist elektronischer Natur. Es erniedrigt die Aktivierungsbarriere für die N_2 -Dissoziation. [34], [58] und erhöht so die Katalysatoraktivität; gleichzeitig sinkt mit steigendem K-Gehalt die Temperaturbeständigkeit des Katalysators. Calciumoxid verbessert die Beständigkeit gegenüber schwefel- und chlorhaltigen Katalysatorgiften [18].

Nach Beendigung der Meßreihen wurde eine BET-Oberfläche des Katalysators von 6,1 m^2/g gemessen. Katalysatoren dieses Typs haben in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Aktivierungsbedingungen Oberflächen dieser Größenordnung [24] [33].

Der Katalysator ist im nichtreduzierten Zustand schwarz und verändert seine Farbe durch Reduktion oder Reaktion nicht.

Eisenhaltige Katalysatoren für die Ammoniaksynthese können sowohl durch permanente als auch durch reversible Katalysatorgifte an Aktivität verlieren. Es ist bekannt, daß ein permanenter Aktivitätsverlust durch beispielsweise schwefel-, arsen-, phosphor- und halogenhaltige Verunreinigungen im Synthesegas hervorgerufen wird [59]. Im industriellen Prozeß ist die Lebensdauer des Katalysators nur durch mechanische Beanspruchung, Sinterung, vor allem aber durch permanente Gifte limitiert.

Bei reversiblen Giften kann die volle Aktivität des Katalysators durch Regeneration in reduzierender Atmosphäre zurückgewonnen werden. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, vor allem aber Sauerstoffspezies führen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck schon bei Konzentrationen im ppm-Bereich zu einem solchen reversiblen Aktivitätsverlust [27], den Nielsen [59] für ausgewählte Reaktionsbedingungen quantifiziert hat (Abb. 4.3). Aus diesem Grunde müssen an die verwendeten Gase besondere Anforderungen hinsichtlich der Reinheit gestellt werden. Der Anteil der Sauerstoffspezies im Eduktgasgemisch ist auf unter 0,1 ppm zu begrenzen. Diesem Zweck dienen die beiden installierten Sauerstoff-Absorber, die vom Eduktgas vor Eintritt in den Reaktor durchströmt werden.

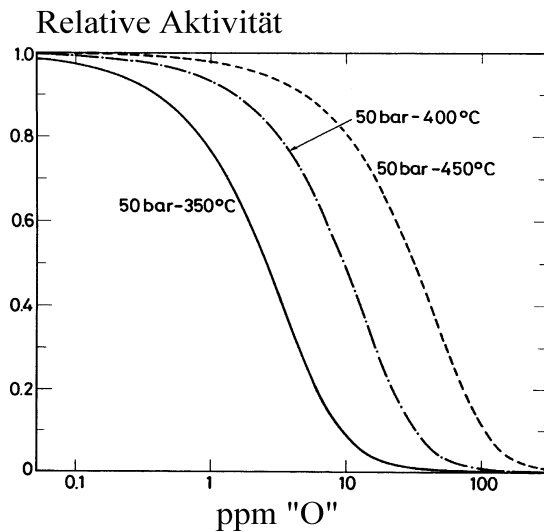


Abb. 4.3
Aktivitätsverlust des Ammoniakkatalysators durch Vergiftung mit Sauerstoffspezies [59]

Der erste Absorber besteht aus einer Oxisorb-Patrone, in der eine Cr-Verbindung Sauerstoffspezies absorbiert und den Sauerstoffgehalt des Eduktgases auf unter 0,1 ppm begrenzt. Er wird nach Durchströmen von 10 m³ Gas ausgewechselt.

Der zweite der beiden Sauerstoffabsorber besteht aus ca. 15 g aktiviertem Ammoniak-Katalysator, der bei Raumtemperatur durchströmt wird. Er würde gegebenenfalls auch neben den Sauerstoffspezies vorhandene Spuren permanenter Katalysatorgifte absorbieren. Bei seiner wöchentlichen Regeneration wird der Absorber auf 480°C für 5 h im Eduktgasstrom erhitzt.

Katalysator für die ODH Propan

Bei der ODH Propan wird ein VO_x/Al₂O₃-Katalysator mit 4,6 wt-% V₂O₅ eingesetzt. Nachfolgend wird die Präparation des Katalysators beschrieben:

Zu einer Lösung von 2,0 g Oxalsäure in 120 ml Wasser werden 0,822 g V₂O₅ sowie 0,5 g Polyvinylacetat bei 75 °C portionsweise unter Rühren zugegeben. Die klare Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 5,0 g Böhmit versetzt. Nach 15-minütigem Rühren wird langsam 5,0 g γ-Al₂O₃ hinzugegeben. Der Katalysator wird nach der Trocknung (bei 60°C für 24 h) bei 600°C für 6 Stunden in stehender Luft kalziniert.

Der so präparierte Katalysator hat eine grüngelbe Farbe (nach Farbtabelle [60] zwischen RAL 1000 und RAL 1018), nach Gebrauch ändert sie sich in chromoxidgrün (RAL 6020).

Es werden 250,0 mg einer Kornfraktion von 250-350 μm des reinen Katalysators mit der fünffachen Masse Quarzglas gleicher Kornfraktion verdünnt eingesetzt.

Gase

Als Reaktionskomponenten werden die folgenden Gase verwandt:

Stickstoff (Messer Griesheim, Reinheit 5.0)

Wasserstoff (Messer Griesheim, Reinheit 5.0)

Neon (Messer Griesheim, Reinheit 4.0)

Propan (Messer Griesheim, Reinheit 3.5)

Sauerstoff (Messer Griesheim, Reinheit 4.8)

Die Reinheitsangaben bezeichnen den zertifizierten maximalen Gehalt an Verunreinigungen nach Auskunft [61] des Herstellers.

Für die Kalibrierung der Analysengeräte benötigte Gasmischungen wurden mit der Gasmischanlage (Setaram) unter Annahme des idealen Gasgesetzes angefertigt. Zusätzlich standen folgende zertifizierte Gasmischungen zur Verfügung:

NH_3 2% + N_2 98 %

NH_3 5% + He 95 %

CO 10%+ CO_2 10% + H_2 10% + N_2 70 %

CH_4 10% + C_2H_6 10% + C_2H_4 10% + C_3H_8 10% + C_3H_6 10% + N_2 50%

4.3 Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung

Ammoniaksynthese

Die Experimentserien zur Ammoniaksynthese lassen sich in drei Gruppen einteilen:

Messungen bei konstantem Stickstoffpartialdruck ; $P_{\text{ges}} = 18 \text{ bar}$; Serien I-IV

Messungen bei konstantem Wasserstoffpartialdruck ; $P_{\text{ges}} = 18 \text{ bar}$; Serien II, V-VII

Messungen bei geringerem Gesamtdruck ; $P_{\text{ges}} = 7 \text{ bar}$; Serie VIII

Bei den Experimenten der Serien I-IV wird der Partialdruck des Wasserstoff, bei den Serien II und V-VII der Partialdruck des Stickstoffs variiert. Innerhalb einer Experimentserie wird die Verweilzeit in diskreten Stufen verändert. Die in der vorliegenden Arbeit verwandten Bezugsbedingungen sind die Normalbedingungen ($T=0^{\circ}\text{C}$ und $P=101325\text{ Pa}$). Für ein Einzelexperiment wird bei auf Normalbedingungen bezogenen konstantem Volumenstrom die Temperatur kontinuierlich erhöht.

Eine Übersicht über die Versuchsbedingungen gibt Tabelle 4.3. Es wurde beabsichtigt, mit diesem relativ großen Bereich an Reaktionsbedingungen sowohl den kinetisch als auch den thermodynamisch limitierten Bereich der Ammoniaksynthese zu untersuchen. Die Experimente wurden standardmäßig bei einer Heizrate von $\beta=5\text{ K/min}$ durchgeführt.

Tabelle 4.3

Übersicht über die Versuchsbedingungen bei den Experimenten zur Ermittlung der Kinetik der Ammoniaksynthese am Katalysator BASF S6-10

Serie	Partialdrücke / kPa			Temperatur K	Druck kPa	Volumenstrom V _N / ml/s	Anzahl i
	N ₂	H ₂	Ne				
I	430	1300	90	470 ... 720	1820	6,1 ... 27,5	6
II	430	430	960	470 ... 720	1820	3,5 ... 14,5	4
III	430	610	780	470 ... 720	1820	3,5 ... 23,2	5
IV	430	860	530	470 ... 720	1820	3,5 ... 37,0	5
V	860	430	530	470 ... 720	1820	2,8 ... 32,2	4
VI	1300	430	90	470 ... 720	1820	6,3 ... 23,5	4
VII	640	430	750	470 ... 720	1820	2,8 ... 22,7	4
VIII	170	500	40	470 ... 720	710	6,1 ... 27,5	5

ODH Propan

Die oxidative Dehydrierung von Propan wurde bei Atmosphärendruck untersucht. Zur Propanoxidation wurden zwei separate Experimentserien durchgeführt, bei denen der Eduktpartialdruck variiert, das Einsatzverhältnis der Reaktivkomponenten jedoch konstant gehalten wurde. Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die Versuchsbedingungen.

Tabelle 4.4

Übersicht über die Versuchsbedingungen bei den Experimenten zur Ermittlung der Kinetik der oxidativen Dehydrierung von Propan an einem $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Die angegebenen Partialdrücke beziehen sich auf das eingesetzte Eduktgasgemisch.

Serie	Partialdrücke / kPa			Temperatur K	Druck kPa	Volumenstrom V _N / ml/s	Anzahl i
	C ₃ H ₈	O ₂	N ₂				
IX	5,3	2,6	91,9	580 ... 740	105	5,0 ... 20,8	7
X	21	10,5	68,3	550 ... 740	105	3,3 ... 10,0	5

Die Temperatur wurde standardmäßig mit einer Heizrate von 2 K/min erhöht. Bei einer Analysenzeit des Gaschromatographen von zirka vier Minuten wäre bei Verwendung einer größeren Heizrate die Auflösung für eine kinetische Auswertung nach der PTR-Methode zu gering, um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zutreffend beschreiben zu können.

4.4 Auswertung der Meßdaten

Die Molenbrüche der Komponenten werden beim QMS gleichermaßen wie beim Mikro-GC aus den gemessenen Werten für die Intensitäten bzw. Flächen N nach Gl. (4-1) berechnet. Der Kalibrierfaktor A ist eine Konstante für die jeweilige Komponente. Die Abweichung der Meßwerte in Folge von unterschiedlichen Injektionsvolumina im Vergleich zu den

Bedingungen, die bei der Kalibrierung vorlagen, ist ebenfalls berücksichtigt. Ursachen hierfür sind Leistungsschwankungen der QMS Vakuumpumpen bzw. veränderte Druckverhältnisse vor dem Injektionsventil des Mikro-GC. Dies bewirkt eine Änderung der Gesamtzahl der Gasmoleküle, die als Analysenprobe gezogen werden.

$$x_i = \frac{N_i}{A_i} \cdot \frac{1}{\sum N_j / A_j} \quad (4-1)$$

Die beschriebene Vorgehensweise kann im Falle des QMS angewandt werden, sofern keine Massenzahlenüberlagerungen auftreten. Für die vier Komponenten, die bei Ammoniaksynthese auftreten, ist diese Bedingung erfüllt. Haben mehrere Komponenten Bruchstücke gleicher Massenzahl, so wäre ein Gleichungssystem aufzustellen, daß den anteiligen Beitrag einer jeden Komponente zu jeder registrierten Massenzahl beschreibt. Bei der Auflösung dieses Gleichungssystems erhält man aufgrund der Fehlerfortpflanzung für die so berechneten Molenbrüche verhältnismäßig große Fehlerintervalle. Bei der ODH Propan beispielsweise konnte aus dieser Vorgehensweise keine Informationen über die Molenbrüche der beteiligten Komponenten erhalten werden.

Die Volumenänderung durch Reaktion wird mittels internem Standard berechnet. Zu diesem Zweck wird bei allen Experimenten ein definierter Anteil Neon zudosiert. Die nach Gl. (4-1) berechneten Molenbrüche sind entsprechend der Volumenänderung durch reaktionsbedingte Teilchenzahländerung Gl. (4-2) zu korrigieren. Für die zu verschiedenen Zeitpunkten t aufgenommenen Meßwerte gilt dann

$$\alpha(t) = \frac{\sum \dot{n}_{i,\text{aus}}(t)}{\sum \dot{n}_{i,\text{ein}}} = \frac{\dot{n}_{\text{aus}}(t)}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} = \frac{x_{\text{ein,Inert}}}{x_{\text{aus,Inert}}(t)} \quad (4-2)$$

Aus Volumenstrom \dot{V}_{aus} und Katalysatormasse m_{Kat} ist die auf Reaktionsbedingungen bezogene modifizierte Verweilzeit definiert

$$\tau_{\text{mod,R}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_{\text{aus}}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_{\text{N}}} \cdot \frac{T_{\text{N}}}{T} \cdot \frac{P_{\text{N}}}{P} \cdot \alpha \quad (4-3)$$

und die auf Normalbedingungen bezogene modifizierte Verweilzeit

$$\tau_{\text{mod,N}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_{\text{N}}} \quad (4-4)$$

Die hydrodynamische Verweilzeit ist entsprechend

$$\tau = \tau_{\text{mod}} \cdot \frac{\varepsilon \cdot V_{\text{Reaktor}}}{m_{\text{Kat}}} \quad (4-5)$$

Die Berechnung der Temperaturwerte aus den Thermospannungen mit der Standardkennlinie der Thermoelemente nach DIN-IEC-584 ist in der Steuersoftware der Versuchsanlage implementiert.

Der Systemdruck wird aus den gemessenen Spannungswerten U des elektronischen Druckhalteventils nach

$$P = P_{\text{max}} \cdot \frac{U}{U_{\text{max}}} \quad (4-6)$$

bestimmt. Gleichung (4-6) gilt analog mit dem Volumenstrom statt des Druckes auch für die Massendurchflußregler.

4.5 Meßfehler

Im Folgenden wird die Genauigkeit der einzelnen gemessenen Größen abgeschätzt. Die Fehler der zusammengesetzten Größen sind aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß zugänglich. Es besagt, das bei additiv zusammengesetzten Größen die absoluten Fehler der Einzelgrößen addiert werden müssen, wohingegen bei multiplikativ zusammengesetzten Größen die relativen Fehler der Einzelgrößen addiert werden müssen. Beispielsweise gilt für den relativen Fehler ΔF der modifizierten Verweilzeit aus Gl. (4-4) demzufolge

$$\Delta F(\tau_{\text{mod},N}) = \frac{\Delta \tau_{\text{mod},N}}{\tau_{\text{mod},N}} = \frac{\Delta m_{\text{Kat}}}{m_{\text{Kat}}} + \frac{\Delta \dot{V}_N}{\dot{V}_N} \quad (4-7),$$

worin $\Delta \tau_{\text{mod},N}$, Δm_{Kat} , $\Delta \dot{V}_N$ die absoluten Fehler der entsprechenden Größen sind.

Volumenströme

Die eingesetzten Gasdosiergeräte haben nach Herstellerangaben [62] im Regelbereich von 2 bis 100 % vom Nenngasstrom eine Genauigkeit von 1 % des Anzeigewertes.

Katalysatormasse

Die Massenbestimmung der eingesetzten Katalysatoren wurde mit einer Analysenwaage durchgeführt, die eine Ablesegenauigkeit von $\pm 0,1$ mg aufweist. Bei der Ammoniaksynthese werden 5,000 g eingewogen, für die ODH Propan 0,200 g. Der Fehler bei der Massenbestimmung ist vernachlässigbar klein.

Temperatur

Für die Temperaturmessungen stehen Thermoelemente vom Typ K nach DIN-IEC-584-1 zur Verfügung. Die nach dieser Norm zulässigen Abweichungen vom tatsächlichen Temperaturwert sind bis 375°C kleiner als $\pm 1,5$ K, darüber hinaus kleiner als $\pm 0,4$ % [63].

Die Thermospannung wird mit einem 12-bit-Mehrkanalsignalerfassungsgerät (I/O-Plexer, Dutech) im Bereich von -100 bis $+924^\circ\text{C}$ erfaßt, das heißt, der 1024 K umfassende Temperaturbereich wird im Dualzahlssystem (nur 0 oder 1) mit einer zwölfstelligen Zahl, also in $2^{12} = 4096$ Schritten registriert. Bei der Temperaturmessung tritt demzufolge ein Digitalisierungsfehler von $1024/4096 \text{ K} = 0,25 \text{ K}$ auf. Demgegenüber ist der Übertragungsfehler der Thermospannungen (durch elektrischen Widerstand der Kabel) vernachlässigbar.

Systemdruck

Der Druck wird mit Hilfe elektronischer Druckabnehmer registriert. Diese Geräte bilden den Systemdruck auf eine elektrische Spannung $U \in [0..5]$ Volt ab, woraus ein Digitalisierungsfehler von 1200 Pa für den Druckabnehmer bei der Ammoniaksynthese und von 170 Pa für den Druckabnehmer, der bei der ODH Propan eingesetzt wurde, resultieren. Nach Herstellerangaben beträgt der Kalibrierfehler der Geräte 1 % vom Maximalwert, so daß der Diskretisierungsfehler demgegenüber vernachlässigbar ist. Die Reproduzierbarkeit liegt bei dem Dreifachen des Digitalisierungsfehlers.

Systemzeit

Bedingt durch Volumen und Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare, die der Analytik als Probenzuführung dient, wird ein zeitlicher Versatz von Temperaturmessung und Probennahme registriert. Die Injektion der Probe (in MS bzw. GC) erfolgt erst nach einer

definierten Zeit, die für den Transport durch die Kapillare benötigt wird. Daher weist die automatisch protokollierte Zeit einen konstanten zeitlichen Versatz auf. Für eine beliebige konstante Temperatursteigerung β folgt daraus ein Versatz in der zugeordneten Temperatur um $\Delta T = \beta \cdot \tau_{\text{delay}}$. Für das Massenspektrometer ist die aus diesen Effekten resultierende Zeit kleiner als eine Sekunde und wird daher vernachlässigt, für den Micro-GC wurde sie zu 27 ± 1 Sekunden bestimmt. Die protokollierte Systemzeit der analytischen Messungen wurde beim GC entsprechend korrigiert.

Molanteile

Die Fehler der ermittelten Molanteile ergeben sich sowohl für das Massenspektrometer als auch für den Gaschromatographen aus verschiedenen Quellen.

Die gemessenen Intensitäten (Peakhöhe) bzw. Peakflächen sind mit einer Unsicherheit von etwa 1 % um einen Mittelwert normalverteilt (= Fehler des Detektors und der Digitalisierung). Dementsprechend sind auch die den Kalibrierfunktionen zugrundeliegenden Meßwerte fehlerbehaftet. Die für die Kalibrierung verwandten Referenzgase sind entsprechend der Ablesegenauigkeit (100 mbar) der Gasmischapparatur fehlerbehaftet (=Fehler aus der Mischung). Die Kalibriergasmischungen können selbstverständlich durch den Transport, also die zwischenzeitliche Lagerung in den Edelstahl-Probenzylindern, zusätzlich verfälscht worden sein.

Bei den angeführten Fehlerquellen der Molanteile handelt es sich sowohl um relative als auch absolute Fehler. Dies hat zur Folge, daß der beobachtbare relative Fehler der gemessenen Werte der Molanteile $\Delta F(x_{\text{Meßwert}})$ in der Nähe der Nachweisgrenze, also bei kleinen $x_{\text{Meßwert}}$, erhöht ist und sogar bis zu 100 % vom Anzeigewert betragen kann. Dieser Sachverhalt läßt sich entsprechend des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes mathematisch beschreiben:

Der relative Fehler der ermittelten Molanteile ist

$$\Delta F(x_{\text{Meßwert}}) = \frac{\Delta x_{\text{Meßwert}}}{x_{\text{Meßwert}}} = \frac{\Delta x_{\text{Detektor}}}{x_{\text{Detektor}}} + \frac{\Delta x_{\text{Kalibrierfunktion}}}{x_{\text{Kalibrierfunktion}}} + \frac{\Delta x_{\text{Probe}} + \Delta x_{\text{Digitalisierung}}}{x_{\text{Meßwert}}} \quad (4-8)$$

wobei für den Fehler der Kalibrierfunktion gilt

$$\frac{\Delta x_{\text{Kalibrierfunktion}}}{x_{\text{Kalibrierfunktion}}} = \frac{\Delta x_{\text{Mischung}} + \Delta x_{\text{Transport}} + \Delta x_{\text{Digitalisierung}}}{x_{\text{Kalibrierfunktion}}} + \frac{\Delta x_{\text{Detektor}}}{x_{\text{Detektor}}} \quad (4-9)$$

Für den relativen Fehler der Kalibrierfunktion wird üblicherweise die durch die Regressionsanalyse zugängliche relative Abweichung verwandt. Sie beläuft sich auf weniger als zwei Prozent vom angezeigten Wert.

5. Ergebnisse und Diskussion

Anhand der Voruntersuchungen wird in den Abschnitten der Ammoniaksynthese bzw. der oxidativen Propandehydrierung 5.1.1 und 5.2.1 dargelegt, inwiefern der Versuchsaufbau für die Untersuchung geeignet ist. Die Bewertungskriterien sind die in Abschnitt 3.1 formulierten Randbedingungen der PTR-Methode. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Frage der Langzeitstabilität der Katalysatoren eingegangen. Anschließend werden die experimentellen kinetischen Daten, die verwendeten kinetischen Modelle und die Parameteranpassung vorgestellt. Die Schlußfolgerungen zur Ammoniaksynthese (Abschnitt 5.1.4) zielen auf die Betrachtung von Zeitaufwand, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der PTR-Methode, wohingegen bei der ODH Propan (Abschnitt 5.2.4) Schlußfolgerungen hinsichtlich der Eignung und der Grenzen der PTR-Methode für die Analyse stark exothermer Reaktionen gezogen werden.

5.1 Kinetische Analyse der Ammoniaksynthese

Die Ammoniaksynthese wurde unter Variation der Temperatur für verschiedene Verweilzeiten und Partialdrücke der Eduktgase untersucht. Eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen ist in Abschnitt 4.3, Tabelle 4.3 gegeben. Unter diesen Bedingungen sind aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes nur geringe Umsätze erreichbar, so daß sich die Partialdrücke der Edukte innerhalb einer Experimentserie mit der Temperatur kaum ändern. Um die Eduktpartialdruckabhängigkeit der Ammoniaksynthese zutreffend beschreiben zu können, wird die Eduktgaszusammensetzung in verschiedenen Experimentserien verändert. Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse sind in [64] publiziert.

5.1.1 Einhaltung der PTR-Randbedingungen

Pfropfenströmung

Zur Analyse, ob Propfenströmung im Reaktor näherungsweise erreicht ist, können verschiedene Kriterien aus der Literatur herangezogen werden.

Nach Dautzenberg [65] können die Verhältnisse von Abmessungen des Reaktors und Katalysator herangezogen werden. Pfropfenströmung ist erreicht, sofern die folgenden zwei Ungleichungen gleichzeitig erfüllt sind:

$$\frac{L_{\text{Reaktor}}}{d_{\text{Partikel}}} > 50 \quad \text{und} \quad 6 \leq \frac{\varnothing_{\text{innen}}}{d_{\text{Partikel}}} \leq 10 \quad (5-1)$$

Tabelle 5.1
Kennzahlen nach Dautzenberg [65]

Reaktor	Reaktion	$L_{\text{Reaktor}} / d_{\text{Partikel}}$	$\varnothing_{\text{innen}} / d_{\text{Partikel}}$
A	NH ₃	133	15
B	ODH Propan	67	20

Das Dautzenberg-Kriterium ist nicht erfüllt, im Prinzip können geringe Abweichungen vom idealen Verhalten daher anhand dieses Kriteriums nicht ausgeschlossen werden.

Gilt für die auf Katalysatorkorndurchmesser bezogene Reynoldszahl

$$Re_p = \frac{u \cdot d_p}{\varepsilon \cdot \nu} > 20 \quad (5-2),$$

so ist in technischen Reaktoren mit Sicherheit Pfropfenströmung erreicht [46]. Häufig wird in der Literatur auch $Re_p > 10$ als Kriterium angegeben. Solch hohe Werte für Re_p werden bei den hier vorgestellten Experimenten im Labormaßstab nicht in allen Fällen erreicht (siehe Tabelle 5.2). Die Anwendbarkeit des Reynoldskriterium als Ausschlußkriterium für ideales Strömungsverhalten auf den Labormaßstab ist jedoch umstritten [7].

Das Kriterium von Mears [66] berechnet in Abhängigkeit von Pecletzahl und Partikeldurchmesser die minimal erforderliche Bettlänge, die für das Erreichen von Pfropfenströmung notwendig ist, zu

$$L_{\text{Min}} = \frac{20 \cdot d_p}{Pe_{\text{ax}}} \cdot \ln \left(\frac{c_0}{c_f} \right) \quad (5-3)$$

Dieses Kriterium wird bei Ansetzen der üblichen Näherung $c_f = c_0/e$ in allen Fällen erfüllt.

Die Viskosität in Gl. (5-2) wurde nach Herning und Zipperer Gl. (5-4) ermittelt

$$\eta_{\text{mix}} = \frac{\sum (x_i \cdot \eta_i \cdot \sqrt{M_i \cdot T_{\text{krit},i}})}{\sum (x_i \cdot \sqrt{M_i \cdot T_{\text{krit},i}})} \quad (5-4)$$

Die Viskositäten der reinen Komponenten wurden mit Hilfe der in [67] tabellierten kritischen Daten aus der Beziehung von Bromley und Wilke berechnet.

$$\eta_i = \frac{3,3 \cdot 10^{-6} \cdot (M_i \cdot T_{\text{krit},i})^{1/2} \cdot f_{\eta,i}}{V_{\text{krit},i}^{2/3}} \quad (5-5a)$$

mit dem Faktor

$$f_{\eta,i} = 0,8979 \cdot \left(1,3 \cdot \frac{T}{T_{\text{krit},i}} \right)^{0,625} - 0,261 \cdot \left(\frac{1,30 \cdot T}{0,7 \cdot T_{\text{krit},i}} \right)^{-0,9 \cdot \log \left(\frac{1,30 \cdot T}{0,7 \cdot T_{\text{krit},i}} \right)} \quad (5-5b)$$

Die Dichte der Gasmischung wurde unter Annahme idealen Verhaltens aus dem Mischungsgesetz Gl. (5-6) bestimmt.

$$\rho_{\text{mix}} = \sum (x_i \cdot M_i) \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (5-6)$$

Die axiale Pecletzahl wurde nach Wen und Fan (5-20) mit (5-7) ermittelt.

$$\text{Re}_p \cdot \text{Sc} = \frac{u \cdot d_p}{\varepsilon \cdot D} \quad (5-7)$$

Der Diffusionskoeffizient wurde mit der Hirschfelder-Beziehung berechnet.

$$D = \frac{26,28033 \cdot 10^{-4} \cdot T^{3/2} \cdot \sqrt{\sum \frac{1}{M_i}}}{\sqrt{i} \cdot P \cdot \sigma_{\text{mix}}^2 \cdot \Omega} \quad (5-8)$$

$$\sigma_{\text{mix}} = \sum (x_i \cdot \sigma_i) \quad (5-9)$$

Tabellierte Werte für die Kraftkonstanten finden sich in [46]. Je größer die Bodensteinzahl, um so eher entspricht das Verhalten des realen Reaktors dem eines idealen Strömungsrohrreaktors.

$$\text{Bo} = \text{Pe}_{\text{ax}} \cdot \frac{L_{\text{Reaktor}}}{d_p} \quad (5-10)$$

Tabelle 5.2

Kennzahlen bei den in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Experimentserien zur Ammoniaksynthese

Versuchsbedingungen und Eduktgaszusammensetzungen siehe Abschnitt 4.3, Tabelle 4.3

Serie	Viskosität $\nu / 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	Mearskriterium			
		Re_p Gl.(5-2)	Pe_{ax} Gl. (5-20)	$L_{min} / 10^{-3} \text{ m}$ Gl. (5-3)	Bo Gl. (5-10)
T = 293 K					
I	2,1	3,9 ... 17,5	3,13 ... 2,54	3,3 ... 3,9	438 ... 356
II	1,4	3,4 ... 14,2	2,72 ... 2,9	3,7 ... 3,4	381 ... 406
III	1,5	3,2 ... 22,1	2,73 ... 2,62	3,7 ... 3,8	383 ... 367
IV	1,7	2,8 ... 29,4	2,75 ... 2,43	3,6 ... 4,1	385 ... 340
V	1,2	3,2 ... 36,7	2,68 ... 2,43	3,7 ... 4,1	376 ... 340
VI	1,0	8,5 ... 31,6	3,11 ... 2,48	3,2 ... 4,0	435 ... 348
VII	1,3	3,0 ... 23,9	2,57 ... 2,62	3,9 ... 3,8	360 ... 366
VIII	5,5	3,9 ... 17,5	3,13 ... 2,54	3,2 ... 3,9	438 ... 356
T = 600 K					
I	7,1	2,4 ... 10,8	2,85 ... 2,79	3,5 ... 3,6	399 ... 390
II	4,5	2,2 ... 8,9	2,08 ... 3,11	4,8 ... 3,2	291 ... 435
III	4,9	2,0 ... 13,9	2,09 ... 2,87	4,8 ... 3,8	293 ... 402
IV	5,6	1,7 ... 18,4	2,11 ... 2,65	4,7 ... 3,8	296 ... 371
V	3,9	2,0 ... 22,8	2,03 ... 2,64	4,9 ... 3,8	284 ... 370
VI	3,4	5,2 ... 19,3	3,09 ... 2,71	3,2 ... 3,7	432 ... 380
VII	4,2	1,9 ... 15,0	1,9 ... 2,87	5,2 ... 3,5	266 ... 402
VIII	18,3	2,4 ... 10,8	2,85 ... 2,79	3,5 ... 3,6	399 ... 390
T = 750 K					
I	10,3	2,1 ... 9,3	2,69 ... 2,87	3,7 ... 3,5	377 ... 402
II	6,5	1,9 ... 7,8	1,86 ... 3,14	5,4 ... 3,2	261 ... 439
III	7,1	1,7 ... 12,0	1,88 ... 2,95	5,3 ... 3,4	263 ... 413
IV	8,1	1,5 ... 16,0	1,9 ... 2,72	5,3 ... 3,7	266 ... 381
V	5,7	1,7 ... 19,8	1,82 ... 2,72	5,5 ... 3,7	255 ... 380
VI	4,9	4,5 ... 16,7	3,01 ... 2,79	3,3 ... 3,6	421 ... 391
VII	6,1	1,6 ... 13,0	1,7 ... 2,95	5,9 ... 3,4	237 ... 413
VIII	26,4	2,1 ... 9,3	2,69 ... 2,87	3,7 ... 3,5	377 ... 402

Die Bodensteinzahlen $Bo > 50$ bzw. $Bo > 100$ bei allen gewählten Versuchsbedingungen unterstützen die Annahme idealer Pfropfenströmung als Reaktormodell, die Axialdispersion darf vernachlässigt werden. Eine Gegenüberstellung der beschriebenen Kennzahlen ist in Tabelle 5.2 für drei Temperaturen gegeben. Die acht gegenübergestellten Experimentserien (römische Zahlen) unterscheiden sich hinsichtlich der Eduktgaszusammensetzung.

Radiale Temperaturprofile

Neben der Voraussetzung für die Anwendbarkeit der PTR-Methode, daß Änderungen der Verweilzeit in einem differentiellen Bereich liegen sollten, dürfen keine radialen Temperaturprofile auftreten. In dem experimentellen Aufbau, der von Wojciechowski [4], [5] vorgeschlagen wird, ist dies so verwirklicht, daß der externe Wärmetransportkoeffizient des Reaktors, verglichen mit Reaktoren konventioneller Art, klein ist und deshalb die Änderung des Wärmedurchgangskoeffizienten h_{total} mit der Strömungsgeschwindigkeit vernachlässigbar ist. Gemäß der Peclet-Gleichung

$$\frac{1}{h_{\text{total}}} = \frac{1}{\alpha_{\text{innen}}} + \frac{d_{\text{Wand}}}{\lambda_{\text{Wand}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{außen}}} \quad (5-11)$$

ist der externe Transportwiderstand in diesem Fall bestimmend für den Gesamtwärmedurchgangswiderstand. Die radialen Temperaturprofile wurden nach Froment und Bischoff mit Hilfe von Reaktorsimulationen mit einem 2-dimensionalen homogenen Reaktormodell auf der Grundlage von Kollokationsparabeln, die sich auf den Kollokationspunkt T^* an der Position $r^* = 0.6 \cdot r_R$ beziehen, gemäß Gl. (5-12) berechnet.

$$T(r) = T_{\text{cool}} + \frac{\frac{2}{Bi} + 1 - \left(\frac{r}{r_{\text{innen}}}\right)^2}{\frac{2}{Bi} + 1 - \left(\frac{r^*}{r_{\text{innen}}}\right)^2} \cdot (T^* - T_{\text{cool}}); \quad \text{mit} \quad Bi = \frac{h_{\text{total}} \cdot r_i}{\lambda_{\text{Kat}}} \quad (5-12)$$

mit der Peclet-Gleichung (in Zylinderkoordinaten)

$$h_{\text{total}} = \left(\frac{1}{\alpha_{\text{in}}} + \frac{r_{\text{innen}} \cdot \ln(r_{\text{außen}} / r_{\text{innen}})}{\lambda_{\text{Wand}}} + \frac{r_{\text{innen}}}{r_{\text{außen}} \cdot \alpha_{\text{außen}}} + \frac{r_{\text{innen}}}{2 \cdot \lambda_{\text{Kat}}} \left[1 - \left(\frac{r^*}{r_{\text{innen}}}\right)^2 \right] \right)^{-1} \quad (5-13)$$

Die folgenden Werte für Wärmeaustauschkoeffizienten, Stoffdaten und geometrische Abmessungen des Reaktormaterials und Katalysatorbett sowie Strömungsgeschwindigkeit entsprechen den experimentellen Verhältnissen und dienen der Abschätzung radialer Temperaturgradienten:

$$\alpha_{\text{innen}} = 120 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}; \alpha_{\text{außen}} = 30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}; \lambda_{\text{Kat}} = 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}; \rho_{\text{Kat}} = 1500 \text{ kg m}^{-3}; \\ d_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}; r_{\text{innen}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}; r_{\text{außen}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}; r^*/r_i = 0.63; u_{0,\text{STP}} = 2 \text{ m s}^{-1}.$$

In der Simulationsrechnung wurden die mit der PTR-Methode zunächst unter Vernachlässigung radialer Temperaturprofile aufgenommenen kinetischen Daten verwandt. Im Ergebnis der Simulation werden nur sehr kleine radiale Temperaturgradienten ($< 0.8 \text{ K}$) vorausgesagt (Abb. 5.1), obwohl bei einem Systemdruck von 18 bar eine signifikante Wärmeproduktion durch die exotherme Ammoniakbildung vorausgesagt wird. In axialer Richtung beträgt der Temperaturgradient bis zu 10 K.

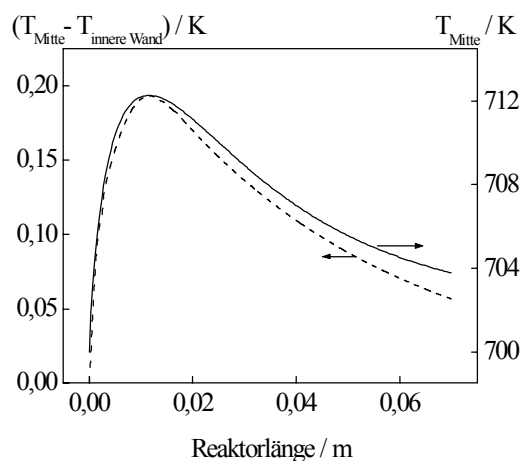


Abb. 5.1

Ergebnis der Simulation:

Das axiale Temperaturprofil ist als durchgezogene Linie (rechte y-Achse gilt), das radiale Temperaturprofil ist als gestrichelte Linie (linke y-Achse gilt) dargestellt.

$P(\text{N}_2) = 430 \text{ kPa}$; $P(\text{H}_2) = 1300 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 1820 \text{ kPa}$

bei $\dot{V}_{\text{N}} = 6,1 \text{ ml/s}$; $\tau_{\text{mod,N}} = 180 \text{ kg s m}^{-3}$

Das vorausgesagte nicht-isotherme Verhalten des PTR-Reaktors stimmt mit den experimentellen Befunden gut überein. In Abb. 5.2 ist die experimentell bestimmte Austrittstemperatur gegen die Eintrittstemperatur der Gase in den Reaktor aufgetragen.

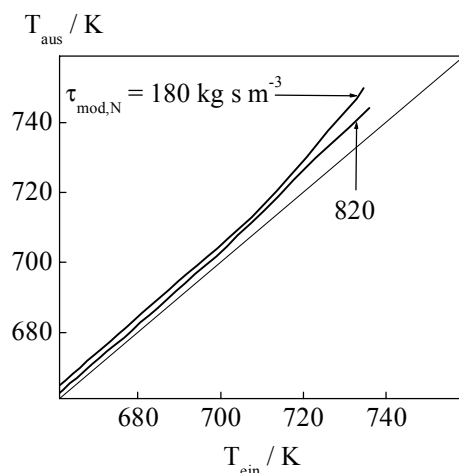


Abb. 5.2

Temperaturen aus Messungen

 $P(\text{N}_2) = 430 \text{ kPa}$; $P(\text{H}_2) = 1300 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 1820 \text{ kPa}$

Bei niedrigen Drücken ($< 0.7 \text{ MPa}$) und damit kleinen Umsätzen bei der Ammoniaksynthese, kann der Temperaturanstieg entlang des Katalysatorbettes vernachlässigt werden, die bei niedriger Temperatur beobachtete Differenz zwischen T_{ein} und T_{aus} liegt innerhalb der Meßfehler der verwandten Thermoelemente. Bei erhöhtem Druck (1.8 MPa) und höherer Temperatur ($> 700 \text{ K}$) werden in axialer Richtung jedoch wegen der reaktionsbedingten Wärmeentwicklung signifikante Temperaturunterschieden zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang von ungefähr 10 K registriert. Entsprechend der Wärmeabfuhr aus dem Reaktor, der Wärmeproduktion und des Umsatzes der Reaktion werden bei verschiedenen Verweilzeiten unterschiedliche Temperaturgradienten gemessen. Eine kinetische Auswertung der experimentellen Daten auf der vereinfachenden Annahme von Isothermie würde daher zwangsläufig zu fehlerhaften kinetischen Parametern führen.

Stationärer Zustand des Katalysatorbettes

Zur Prüfung, ob der Katalysator während des Temperaturprogrammes stets seinen stationären Zustand erreicht, wird untersucht, ob eine Abhängigkeit der Produktgaszusammensetzung von dem verwendeten Temperaturprogramm besteht. Im Rahmen von Voruntersuchungen wird ein Einzelexperiment unter sonst identischen Reaktionsbedingungen mit verschiedenen Heizraten β wiederholt. Zusätzlich werden einige stationäre Punkte aufgenommen. Die beobachteten Zusammensetzungen müssen nun bezüglich der Reaktoraustrittstemperatur

identisch sein. Dieser Test summiert alle bezüglich einer festen Temperatur rein zeitabhängigen Effekte, die die Reaktionskinetik überlagern könnten.

Von O. Hinrichsen und M. Muhler wurden verschiedene Katalysatoren für die Ammoniaksynthese unter isothermen Bedingungen untersucht [3] [68]. Dabei traten bis zu einer Temperatursteigerungsrate von $\beta=20 \text{ K/min}$ keine signifikanten Abweichungen von den Ergebnissen stationärer isothermer Messungen auf. Die eigenen Untersuchungsergebnisse in der PTR-Apparatur am BASF-Katalysator sind in Abb. 5.3 dargestellt.

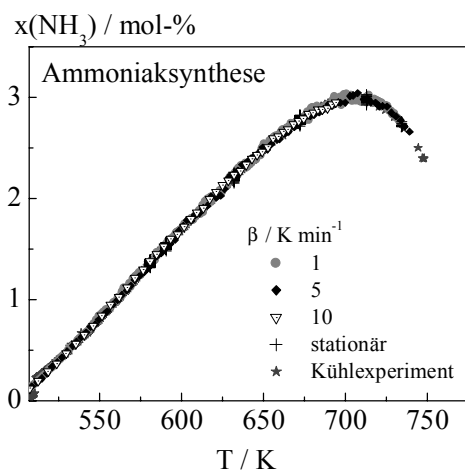


Abb. 5.3

Zusammensetzung des Produktgasstromes in Abhängigkeit von der Reaktoraustritts-temperatur bei Variation des Temperaturprogrammes

$P(\text{N}_2) = 430 \text{ kPa}$; $P(\text{H}_2) = 1300 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 1820 \text{ kPa}$

bei $\dot{V}_{\text{N}} = 11,14 \text{ ml/s}$; $\tau_{\text{mod,N}} = 450 \text{ kg s m}^{-3}$

Es zeigt sich, daß die Produktgaszusammensetzung nicht von dem Temperaturprogramm abhängt.

Desaktivierung des Katalysators

Es ist bekannt, daß der Katalysator der Ammoniaksynthese eine partielle Vergiftung durch Sauerstoff erleidet. Sauerstoff blockiert durch Oxidation die aktiven Fe-Zentren des Katalysators. Nielsen [59] hat diesen Effekt quantitativ beschrieben. Um zu überprüfen, inwiefern Vergiftung mit Sauerstoff die Experimente einer PTR-Serie verfälscht, wurde die Aktivitätsabnahme des Katalysators bei gezielter Zugabe von Sauerstoff im Eduktgas

untersucht. Abb. 5.4 zeigt ein Experiment, bei dem mit einer geringen Eduktgasreinheit eine Vergiftung des Katalysators unterhalb der Reaktivierungstemperatur beobachtet werden konnte. Das Eduktgas enthielt eine Beimischung von zirka 3 ppm Sauerstoffspezies. Die Vergiftung ist in Gegenwart von Wasserstoff oberhalb von zirka 670 K reversibel. Um den “worst case” der Vergiftung (geringe Temperatur) zu analysieren, wurde ein Experiment bei 590 K durchgeführt, bei dem die Verweilzeit im Abstand von 20 Minuten in vier diskreten Stufen variiert wurde. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wurden die beiden Sauerstoffabsorber überbrückt (vergleiche Fließbild der PTR-Anlage, Abb. 4.1), so daß die Vergiftung des Katalysators zu diesem Zeitpunkt beginnt.

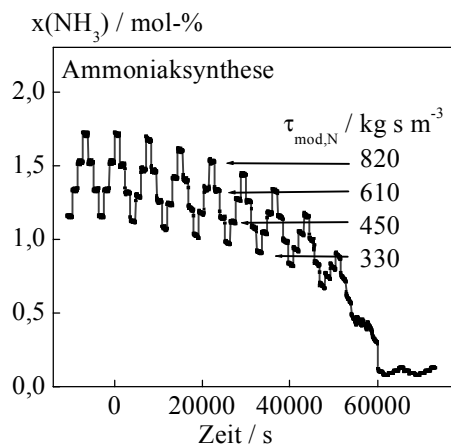


Abb. 5.4

Deaktivierung durch Vergiftung mit Sauerstoff bei $T = 590$ K und Verwendung von Gasen der Reinheit 5.0 ohne Reinigungsstufen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wurden die Sauerstoffabsorber überbrückt.

$P(\text{N}_2) = 430$ kPa; $P(\text{H}_2) = 1300$ kPa; $P_{\text{ges}} = 1820$ kPa

Es wird deutlich (Abb. 5.4), daß die Ammoniakkonzentration für alle eingestellten Verweilzeiten innerhalb von ca. 17 Stunden auf eine geringe Restaktivität nahe Null absinkt. Dabei ist zu betonen, daß die Sauerstoffkonzentration während dieses Desaktivierungsexperimentes um ein bis zwei Größenordnungen höher liegt als bei den Eduktgasen in den kinetischen Experimenten, das heißt, während der kinetischen Experimente sollte dieser Prozeß weitaus langsamer ablaufen.

Ein Einzelexperiment der in der Tabelle 4.3 verzeichneten Experimentserien zur Ermittlung kinetischer Daten dauerte zirka 100 Minuten. Eine hohe Eduktgasreinheit (Abschnitt 4.2) gekoppelt mit der vorsorglichen Reaktivierung sorgten in den Experimenten zur Reaktionskinetik dafür, daß der für eine signifikante Vergiftung notwendige Zeitraum

deutlich größer als das Versuchszeitfenster des Einzelexperimentes ist. Zur vorsorglichen Reaktivierung wurde zwischen den Einzelexperimenten der Katalysator für einige Minuten bei 720 K gehalten.

Nach Beendigung einer Experimentserie wurde jeweils ein Standardeinzelexperiment zur Überprüfung der katalytischen Stabilität der Katalysators durchgeführt. Dabei wurden seit der Beendigung der Aktivierungsphase keine Aktivitätsänderung des Katalysators während der kinetischen Untersuchungen beobachtet.

5.1.2 Experimentelle kinetische Daten und deren Transformation

Der im Experiment realisierte Bereich an Reaktionsbedingungen deckt acht Eduktgaszusammensetzungen ab. Die verschiedenen Experimentserien mit jeweils unterschiedlichen Wasserstoff und Stickstoffpartialdrücken werden separat der Interpolation und anschließend der Differentiation unterworfen. In Abb. 5.5 sind die Rohdaten der Experimentserien dargestellt. Von den interpolierten $x_i - \tau - T_{\text{ein}}$ -Oberflächen, die aus den experimentellen Daten erhalten wurden und für die weitere kinetische Auswertung Verwendung finden, sind vier in Abb. 5.6 exemplarisch dargestellt. Die x - τ - T -Interpolation erlaubt zum einen die Berechnung der ersten Ableitung der Ammoniak-Konzentration nach der Verweilzeit, und zum zweiten die Extraktion der Abhängigkeiten $R(\text{NH}_3)$ von $p(\text{NH}_3)$ während alle anderen Bedingungen konstant gehalten werden (T , $p(\text{N}_2)$ und $p(\text{H}_2)$). Abb. 5.7 zeigt die $R(\text{NH}_3)$ - $p(\text{NH}_3)$ -Abhängigkeiten. Wie bereits in Abschnitt 3.1 besprochen, ist das Ergebnis der Differentiation des Molanteils nach der Verweilzeit bei konstanter Reaktoreintrittstemperatur der Reaktoraustrittstemperatur entsprechend Gl. (3-10) zugeordnet. Die Ergebnisse der Datentransformationen der einzelnen Experimentserien werden später gesammelt der kinetischen Analyse (Parameteroptimierung) unterworfen.

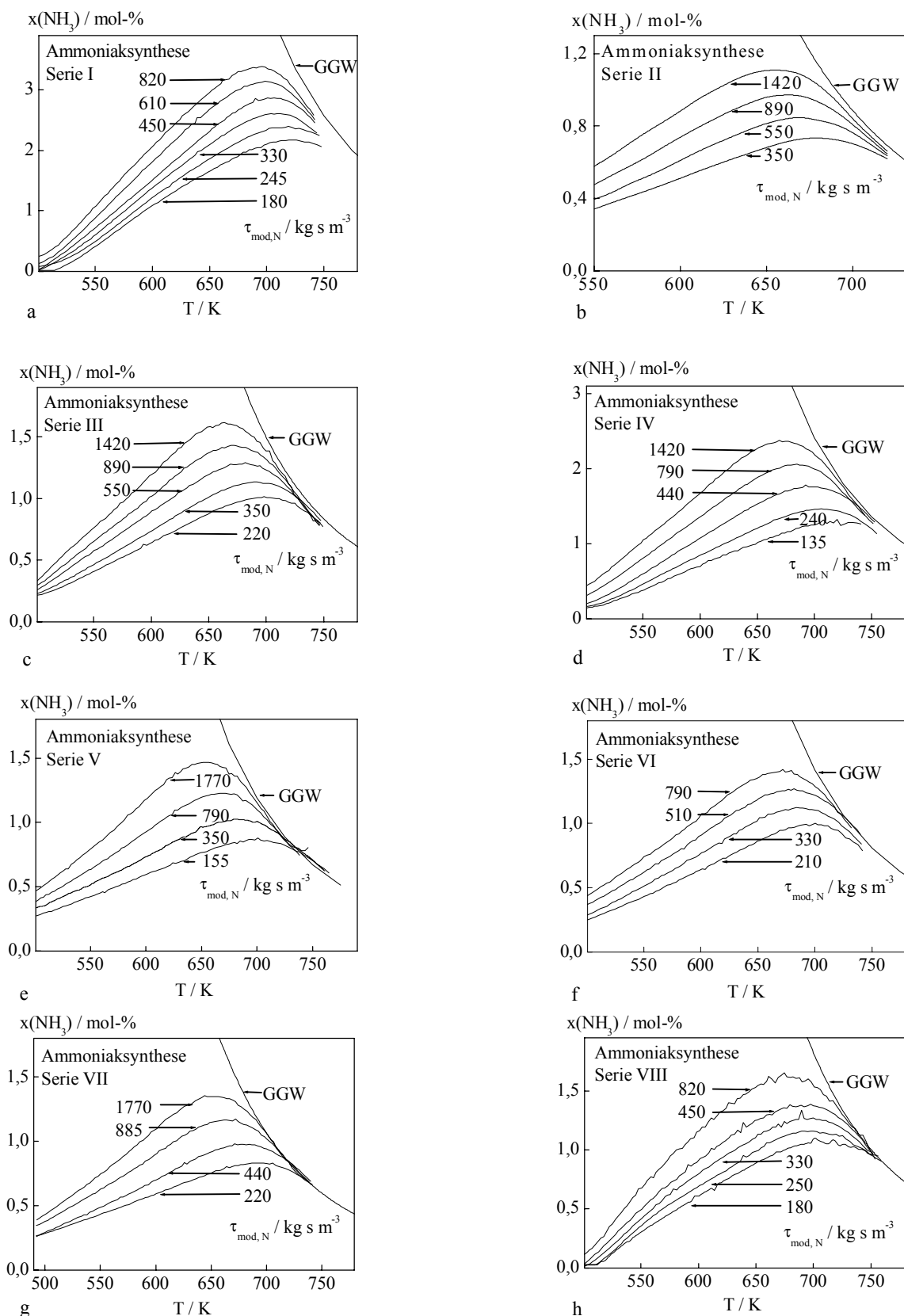


Abb. 5.5 a-h

Molanteil von Ammoniak über der Gasaustrittstemperatur.

Mit GGW gekennzeichnete Kurven beschreiben das thermodynamische Gleichgewicht. Versuchsbedingungen der Experimentserien siehe Abschnitt 4.3, Tabelle 4.3 (Seite 33)

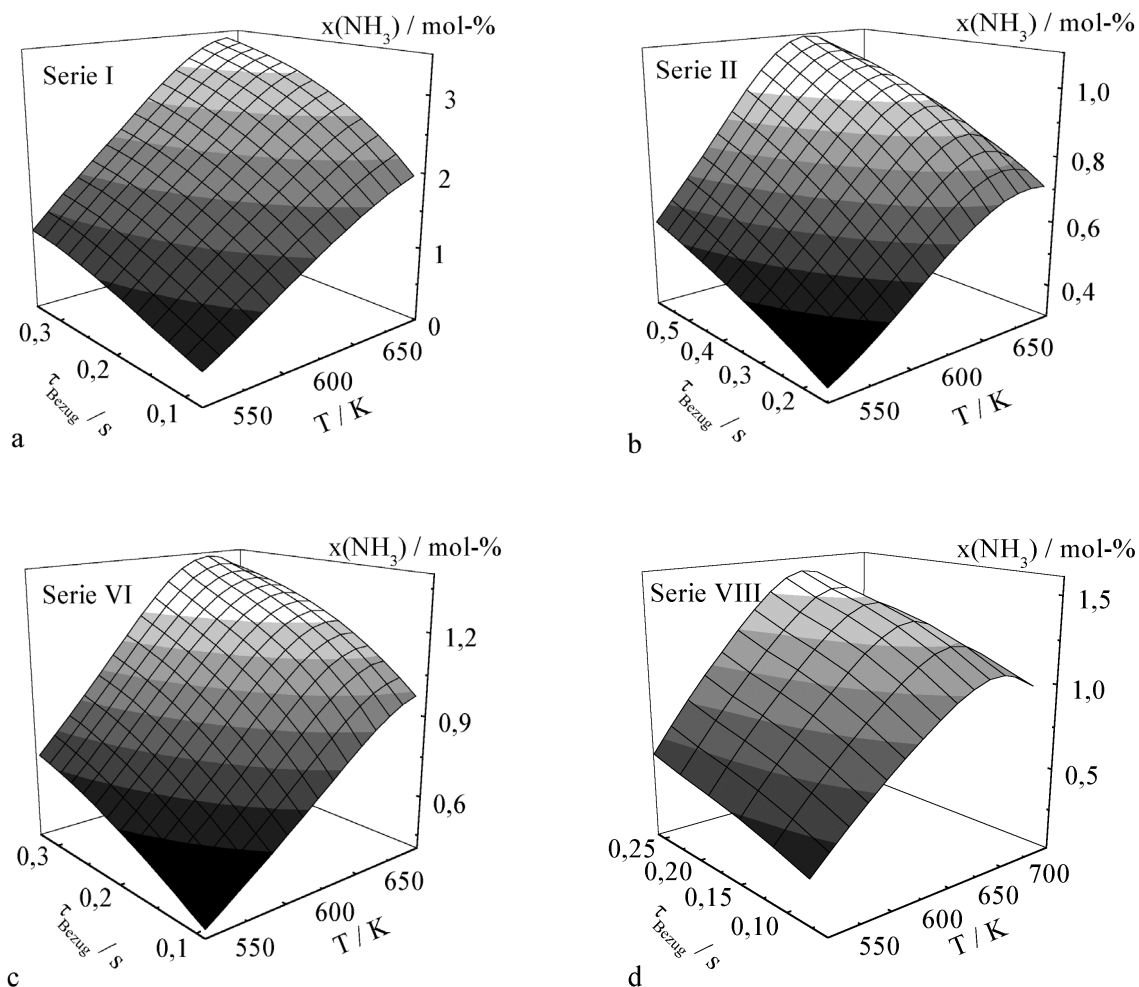


Abb. 5.6 a-d

x - τ - T -Flächen nach Interpolation

Aufgetragen ist der Molanteil des Ammoniaks über Gaseintrittstemperatur und Verweilzeit. Versuchsbedingungen der Experimentserien siehe Abschnitt 4.3, Tabelle 4.3 (Seite 33)

Da Ammoniak an den Reaktionszentren des Katalysators adsorbiert, ist mit zunehmendem Ammoniakpartialdruck eine Inhibierung der Reaktion zu erwarten. Der inhibierende Effekt von Ammoniak und sein wechselnder Einfluß bei Änderung der Temperatur wird in Abb. 5.7 deutlich. Die molare Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Ammoniak fällt mit zunehmendem Ammoniakpartialdruck bei jedem dargestellten Temperaturniveau ab. Außerdem ist die Gleichgewichtslimitierung der Reaktion oberhalb von zirka 680 K gut zu erkennen.

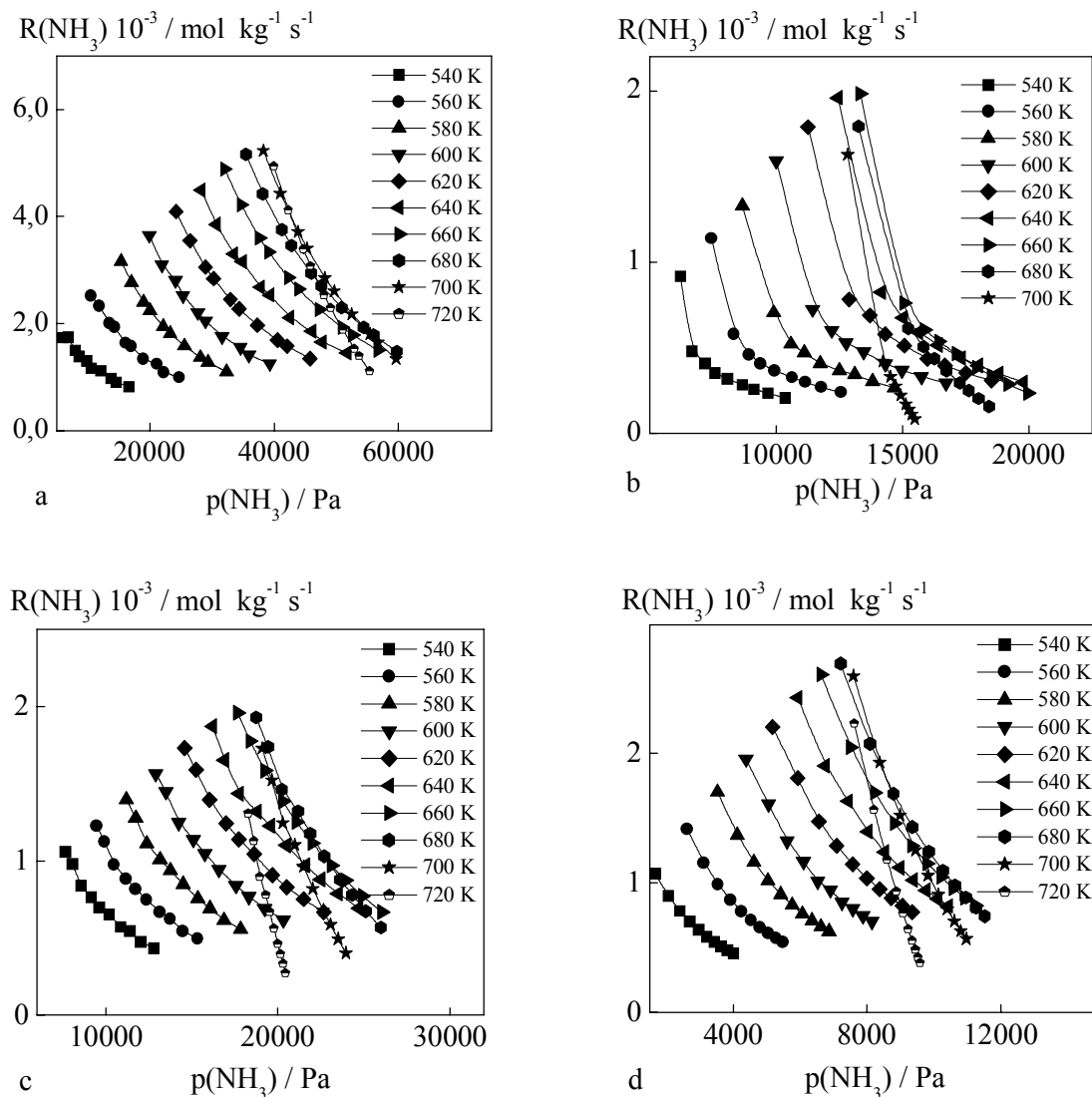


Abb. 5.7 a-d

Abhängigkeit der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Ammoniakpartialdruck und Temperatur bei verschiedenen Eduktgaszusammensetzungen

a Serie I $P(\text{N}_2) = 430 \text{ kPa}$; $P(\text{H}_2) = 1300 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 1820 \text{ kPa}$

b Serie II $P(\text{N}_2) = 430 \text{ kPa}$; $P(\text{H}_2) = 430 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 1820 \text{ kPa}$

c Serie VI $P(\text{N}_2) = 1300 \text{ kPa}$; $P(\text{H}_2) = 430 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 1820 \text{ kPa}$

d Serie VIII $P(\text{N}_2) = 170 \text{ kPa}$; $P(\text{H}_2) = 500 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 710 \text{ kPa}$

(siehe Abschnitt 4.3, Tabelle 4.3 (Seite 33))

5.1.3 Kinetische Modellierung und Parameterschätzung

Das mikrokinetische Modell von Stoltze und Nørskov [25] berücksichtigt die mikrokinetische Analyse der Ammoniaksynthese an Fe-Katalysatoren mit der Stickstoffdissoziation als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt (gbs). Edukte, Intermediate und Produkte konkurrieren um die aktiven Zentren, an denen sie chemisorbieren, wobei der

Anteil der mit atomarem Stickstoff oder Wasserstoff belegten Plätzen so groß ist, daß die Belegung mit anderen Spezies demgegenüber vernachlässigt werden kann [35] [27]. Es wird keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen adsorbierten Spezies angenommen. Alle Reaktionszentren des Katalysators werden als energetisch gleichwertig betrachtet. Bei allen Reaktionsschritten handelt es sich nach Nørskov et al. um reversible Reaktionen, wobei die Gleichgewichte der Schritte (1) und (3) bis (7) schnell eingestellt werden. Das Reaktionsschema läßt sich wie folgt angeben:

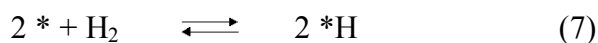
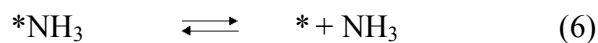
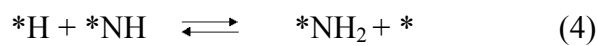
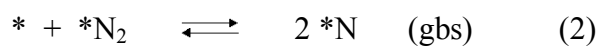


Abb. 5.8

Reaktionsschema Ammoniaksynthese nach Stoltze und Nørskov [25]

Die Reaktionszentren des Katalysators sind durch * symbolisiert.

Der zugehörige Reaktionsgeschwindigkeitsansatz lautet:

$$R = 2 k_1 \theta^2 \left(p_{\text{N}_2} - \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{K_{\text{GL}} p_{\text{H}_2}^3} \right) \quad \text{mit} \quad \theta = \left(1 + \frac{p_{\text{NH}_3}}{K_2 p_{\text{H}_2}^{3/2}} + \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{K_3}} \right)^{-1} \quad (5-14)$$

Die Leistungsfähigkeit dieses Modells wurde kürzlich von Sehested et al. [27] demonstriert.

Der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz Gl. (5-14) sagt die folgenden Verhältnisse voraus:

- Die Ammoniakausbeute ist durch das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit im kinetisch kontrollierten Bereich wird durch Ammoniakadsorption inhibiert.
- Wasserstoffadsorption führt zu zwei Effekten: Bei hohen NH_3 -Partialdrücken, bei denen die Bildungsgeschwindigkeit der Ammoniakproduktion durch Ammoniak inhibiert wird, fördert Wasserstoff die Bildung von Ammoniak, indem es die stickstoffhaltigen Oberflächenspezies, die aus der Ammoniakdissoziation herrühren,

reaktiv entfernt. Wird jedoch der Wasserstoffpartialdruck zu groß, dann belegt der Wasserstoff die Mehrheit der aktiven Zentren, die für die Stickstoffadsorption und Dissoziation gebraucht werden und inhibiert nun seinerseits die Ammoniakbildung.

Kinetische Auswertung der experimentellen Daten nach der PTR-Methode

Bei der PTR-Methode sind kleine Werte der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten mit großen relativen Fehlern behaftet, denn das Grundrauschen der analytischen Daten ist niemals vollständig zu eliminieren und bewirkt hohe Unsicherheiten im Bereich kleiner Konzentrationsänderungen mit der Verweilzeit. Eine relative Fehlerquadratsummenminimierung (5-16) repräsentiert deshalb kein adäquates Fehlermodell und liefert folglich auch keine plausiblen Parameter für den Reaktionsgeschwindigkeitsansatz.

In den verwandten Zielfunktionen wurden aus diesem Grunde die absoluten Fehlerquadrate eingesetzt. Außerdem wurde eine Normalverteilung der Abweichungen um den wahren Wert angenommen. Auf Basis dieser Annahmen ist die Zielfunktion der Optimierung entsprechend Gl. (5-15) formuliert.

$$S_{\text{absolut}} = \sum_{i=1}^{T,i} \left(R_i^{\text{PTR}} - R_i^{\text{Modell}} \right)^2 \quad (5-15)$$

$$S_{\text{relativ}} = \sum_{i=1}^{T,i} \left(\frac{R_i^{\text{PTR}} - R_i^{\text{Modell}}}{R_i^{\text{PTR}}} \right)^2 \quad (5-16)$$

Die präexponentiellen Faktoren $k_{0,1}$, $K_{0,2}$, $K_{0,3}$, die Aktivierungsenergien und die Adsorptionseenthalpien aus Gl. (5-14) wurden durch Anpassung der berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten an die experimentell nach der PTR-Methode ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt.

In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse, die auf der Parameterbestimmung nach Gl. (5-15) beruhen, und die Ergebnisse einer konventionellen integralen Auswertung, wie sie von Kolkowski et al. [69], [70] beschrieben wird, dargestellt. Die in Tabelle 5.3 aufgelisteten Parameterwerte zeigen eine gute Übereinstimmung. In der Tabelle 5.3 sind zusätzlich auch die von Sehested et al. [27] gefundenen Parameterwerte wiedergegeben. Im Paritätsdiagramm, Abb. 5.9,

werden die experimentellen PTR-Reaktionsgeschwindigkeiten nach Gl. (3-10) mit den mit dem kinetischen Modell berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten Gl. (5-14) verglichen.

Tabelle 5.3
Ergebnis der Parameteroptimierung

Parameter	Einheit	PTR	Integral [69]	Sehested et al. [27]
k_1	$10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	4,2	6,3	3,8
K_2	$10^{-5} \text{ Pa}^{-0.5}$	3,16	3,16	8,5
K_3	$10^7 \text{ Pa}^{0.5}$	3,4	8,53	0,07
$E_{A,1}$	kJ mol^{-1}	33,0	32,1	6,6
$\Delta G_{R,2}$	kJ mol^{-1}	10,5	11,7	27,1
$\Delta G_{R,3}$	kJ mol^{-1}	54,0	56,6	48,0

Da bei den in der vorliegenden Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen die Wasserstoffadsorption zu keinem Zeitpunkt die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, sind die Parameter K_3 und $\Delta G_{R,3}$, wie in [64] gezeigt, nichtlinear korreliert. Stoltze und Nørskov [25] finden für den Parameter $\Delta G_{R,2}$ einen Wert von 31,7 kJ/mol wohingegen von Fastrup [74] ein Wert von -9,0 kJ/mol angegeben wird. Für $E_{A,1}$ betragen die Werte zwischen -14,6 und 57,6 kJ/mol. Derartige Abweichungen liegen eindeutig außerhalb des Einflußbereiches möglicher experimenteller Meßfehler. Die Erfahrung aus der Literatur zeigt, daß der Vergleich einzelner Parameterwerte im Sinne der Reproduzierbarkeit nicht gelingen kann. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Parameterwerte liegen jedoch innerhalb des in der Literatur beschriebenen Wertebereiches und sind somit plausibel. In umfangreichen Untersuchungen wie beispielsweise [25] [27] und [31], in denen die Reaktionsbedingungen um mehrere Größenordnungen variiert wurden, verdeutlichen Abweichungen von mehreren hundert Prozent in den Paritätsdiagrammen die Modellfehler, das heißt, daß selbst die mikrokinetischen Modelle derzeit noch nicht in der Lage sind, die experimentell beobachtete Realität im gesamten beobachtbaren Druckbereich zutreffend zu beschreiben [35] [28]. Solche Untersuchungen sind für die detailliertere Aufklärung des Reaktionsmechanismus von

großer Bedeutung und sie zeigen zugleich, daß die Modellierung eines technischen Reaktors besser gelingt, wenn die zugrundeliegenden kinetischen Informationen sich auf einen Bereich von Reaktionsbedingungen in der Nähe der technisch zu realisierenden Bedingungen beziehen. Die PTR-Methode ermöglicht dies.

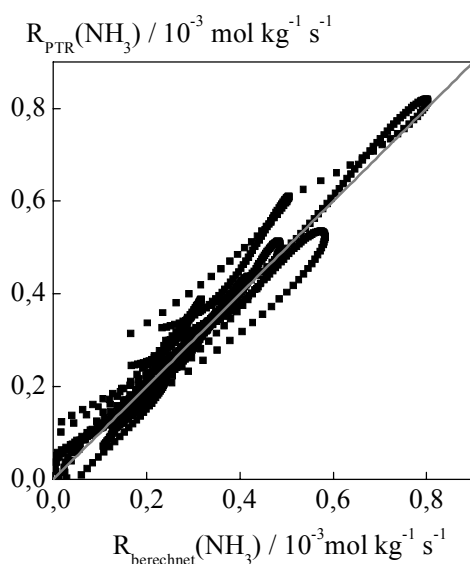


Abb. 5.9
Paritätsdiagramm der Parameteranpassung nach der PTR-Methode

Integrale Kinetische Auswertung zur Validierung der Methode

Um die Genauigkeit der PTR-Methode beurteilen zu können, wird von Kolkowski [64] eine konventionelle integrale kinetische Auswertung durchgeführt, die auf der Lösung des Differentialgleichungssystems von Stoff- und Wärmebilanz für den Festbettreaktor beruht. Für diesen Zweck wurde ein Reaktormodell aufgestellt, das den PFTR zutreffend beschreibt. Anschließend werden die nach den zwei unterschiedlichen Auswertemethoden erhaltenen Ergebnisse aus den kinetischen Modellierungen miteinander verglichen.

Es wird zunächst davon ausgegangen, daß die PTR-Randbedingungen erfüllt sind, und also keine radialen Gradienten in Konzentration und Temperatur auftreten und das Katalysatorbett jederzeit sowohl thermisch als auch chemisch equilibriert vorliegt. Sind diese Randbedingungen erfüllt, kann ein eindimensionales pseudohomogenes Modell den PFTR zutreffend beschreiben. Da die Temperatur bei den PTR-Experimenten eine zeitveränderliche

Größe ist, sind die Modellgleichungen ebenso zeitabhängig und müssen wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial (c_i \cdot u)}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum_j v_{ij} \cdot R_{i,j} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (5-17)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{-\varepsilon \cdot u \cdot \rho \cdot c_p(T) \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum_j R_j \cdot (-\Delta H_R(T))_j + \lambda_{Cat} \cdot \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - 4 \cdot h_{total}/d_i \cdot (T_g - T_{cool})}{((1-\varepsilon) \cdot \rho_{Cat} \cdot c_{p,Cat} + \varepsilon \cdot \rho \cdot c_p(T))} \quad (5-18)$$

mit den Startwerten: $c_i(z=0, t) = c_{i,0} = \text{konstant}$; $T_g(z=0, t) = T_{ein}(t) = f(t)$

Für die konvektiven Transportterme wurde die mittlere Gasgeschwindigkeit u aus der Massendichte berechnet Gl. (5-19), die als konstant zu jeder Zeit und jedem Ort angenommen wird.

$$u = \frac{\dot{m}_i}{\varepsilon \cdot A \cdot \sum_i c_i \cdot M_i} \quad (5-19)$$

Für den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} gilt die dimensionslose Beziehung

$$\frac{1}{Pe_{ax,p}} = \frac{\varepsilon \cdot D_{ax}}{u \cdot d_p} = \frac{0,3}{Re_p \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + 3,8/(Re_p \cdot Sc)} \quad (5-20)$$

Die Dichte ρ und die molare Gesamtkonzentration wird mit Hilfe der Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p der beteiligten Komponenten wird nach einem Polynom [67] berechnet. Für die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R(T)$ bei einer bestimmten Temperatur gilt:

$$\Delta H_{R,T_r}(T) = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{T=298K}^{T_r} \sum_i v_{k,i} \cdot c_{p,i}(T) \cdot dT \quad (5-21)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ_{Kat} , Dichte ρ_{Kat} und Wärmekapazität $c_{p,Kat}$ des Katalysators werden als konstant angenommen.

Die experimentellen Datensätze $c(N_2)$, $c(H_2)$, $c(NH_3) = f(T, \tau)$ wurden für eine kinetische Auswertung, die auf der Lösung von Stoff- und Wärmebilanz Gl. (5-17) und (5-18) basiert, herangezogen. Hierfür wurde ebenfalls der mikrokinetische Ansatz von Sehested et al. [27] benutzt, um Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen. Da bei der integralen Art der Auswertung die molaren Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten für Ammoniak nicht explizit zugänglich sind, wurden die kinetischen Parameter so bestimmt, daß die mit ihnen

berechneten Konzentrationen am Reaktorausgang an die gemessenen Konzentrationswerte angepaßt wurden. Die kinetischen Parameter, die bei dieser Vorgehensweise erhalten wurden, sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Das Paritätsdiagramm Abb. 5.10 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Produktgaszusammensetzungen.

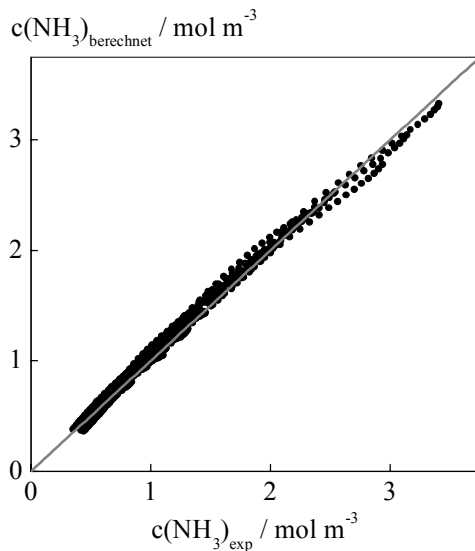


Abb. 5.10
Paritätsdiagramm der integralen Parameteranpassung [69]

Die in Tabelle 5.3 aufgelisteten kinetischen Konstanten und auch ihre zugehörigen molaren Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten aus der PTR-Auswertung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der integralen Auswertung. Geringfügige Abweichungen in den Zahlenwerten zwischen integraler und PTR-Auswertung waren zu erwarten, da das Rauschen der nach der PTR-Methode abgeleiteten “experimentellen” molaren Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten größer ist als das Rauschen von gemessenen Stoffmengenzusammensetzungen, aus denen die Reaktionsgeschwindigkeitswerte integral ermittelt wurden. Außerdem beziehen sich die beiden Methoden auf eine unterschiedliche Art der Auswertung der Temperaturprofile im Katalysatorbett. Die PTR-Methode sollte die präzisere Methode sein, weil sie sich direkt auf die gemessenen Reaktoraustrittstemperaturen bezieht, wohingegen bei der integralen Auswertung die Reaktoraustrittstemperaturen vom Reaktormodel vorausgesagt werden müssen. Hierfür ist die Kenntnis der Wärmeaustauschkoeffizienten erforderlich, die jedoch leider in vielen Fällen nicht mit zufriedenstellender Genauigkeit zugänglich sind [71] [72]. Die Bestimmtheit der

Parameter und die Korrelationen zwischen einzelnen Parametern für die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse wird in [64] mit Hilfe der „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen analysiert. Im Ergebnis zeigen die nach der PTR-Methode ermittelten Parameter nur unwesentlich größere Vertrauensintervalle als die nach konventioneller Auswertung bestimmten Parameter. Die Ursache hierfür ist, wie bereits in Abschnitt 3.1 dargelegt, in der Unsicherheit bei der Differentiation zu sehen.

5.1.4 Schlußfolgerungen

Die kinetische Analyse der Ammoniaksynthese mit der PTR-Methode für einen nichtisothermen Reaktor in einem integralen Umsatzbereich führt zu vertrauenswürdigen Werten der Reaktionsgeschwindigkeiten und kinetischen Parametern. Die Ammoniaksynthese konnte in einem großen Bereich an Reaktionsbedingungen (Temperatur, Stickstoff- und Wasserstoffpartialdrücken), die auch in den gleichgewichtslimitierten Bereich hineinreichen, adäquat beschrieben werden, wobei Temperaturänderungen im Reaktor durch Reaktion berücksichtigt wurden.

Vergleicht man den Zeitaufwand für die Aufzeichnung kinetischer Daten basierend auf der PTR-Methode mit den konventionellen stationären Methoden bei integraler Datenauswertung, so sind die folgenden Punkte hervorzuheben:

- Die experimentelle Vorgehensweise bei der PTR-Methode ist an weniger Voraussetzungen gebunden, axiale Gradienten sind erlaubt, es ist nicht erforderlich, nur einen einzigen Parameter zu variieren und dabei alle anderen Parameter (Temperatur und Produktkonzentration) konstant zu halten.
- Ein weiterer Vorteil ist in der hohen Informationstiefe der transformierten Daten zu sehen. Die Auswertung basiert auf Interpolationsfunktionen. Die Datentransformation gestattet es, die für die Ableitung reaktionskinetischer Ansätze interessierenden Abhängigkeiten zu berechnen. Da die PTR-Methode direkt zu Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten führt, ist eine bequeme Visualisierung der Zusammenhänge von Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten und Partialdrücken möglich; die Entwicklung und Verfeinerung kinetischer Geschwindigkeitsansätze wird erleichtert. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 5.7 gegeben.

- Erreicht der Katalysator in genügend kurzen Zeiten seinen equilibrierten Zustand, so ist über das Temperaturprogramm eine effiziente kontinuierliche Datenerfassung möglich. Bei entsprechend großen Heizraten können die Messungen mit sehr geringem Zeitaufwand durchgeführt werden. Bei den Untersuchungen zur Ammoniaksynthese wurde die Abhängigkeit der Ammoniakbildung von Verweilzeit und Temperatur bei sechs Verweilzeiten und einer kontinuierlichen Aufheizung mit $\beta = 5 \text{ K/min}$ durchgeführt. Jede Experimentserie (konstante Eintrittsbedingungen) benötigte sechs bis zehn Stunden und lieferte, verglichen mit konventionellen stationären kinetischen Experimenten, eine wesentlich höhere Datendichte. Die Anzahl der Datenpunktmultipletts einer Experimentserie beträgt bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimentserien zwischen 160 und 600 Punkten. Eine so große Datenmenge bildet eine gute Grundlage für die kinetische Modellierung.
- Die Ermittlung der optimalen Parameterwerte zu einem kinetischen Modell ist eine bereits bei Modellen von relativ geringer Komplexität nur numerisch und iterativ zu lösende Aufgabe. Beim Vergleich der beiden Varianten der kinetischen Analyse zeigt sich, daß die Rechenzeit für die Reaktorsimulation, basierend auf der Lösung von Stoff- und Wärmebilanz (integrale Art der Auswertung), wesentlich höher war als bei der PTR-Auswertung. Dieser Nachteil der integralen Methoden wird besonders signifikant in den Fällen, in denen keine Informationen über geeignete Startwerte für die Parameterschätzung verfügbar sind oder wenn komplexe kinetische Modelle angewandt werden sollen. In solchen Fällen benötigen die Parameteranpassungsprogramme eine wesentlich höhere Zahl von Iterationsschritten. Die Gesamtrechenzeit ist der Anzahl der einzelnen Iterationsschritte proportional.
- Die Parameterbestimmung bei der differentiellen Art der Auswertung basiert auf dem Vergleich der molaren Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der Reaktanten zwischen Messung und Modell. Zur besseren Beurteilung der Genauigkeit der Parameter und des zugehörigen Vertrauensbereiches kann eine integrale Datenauswertung durchgeführt werden, bei der die bereits ermittelten Parameter als Startwerte verwandt werden können.
- Der Gesamtzeitvorteil der PTR-Methode gegenüber konventionellen Ansätzen integraler Datenauswertung beträgt etwa 50 % und hat seine Ursache in der beschleunigten Aufnahme der experimentellen Daten und der Zeitersparnis bei der Parameteroptimierung.
- Das verglichen mit den gemessenen Konzentrationen größere Rauschen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten gehört zu den Nachteilen der PTR-Methode. Sie stellt

höchste Anforderungen an Stabilität und Präzision der Analytik und der Glättungsprozedur, denn nach der Glättung noch vorhandenes Rauschen würde durch die Differentiation verstärkt.

Die PTR-Methode kann bevorzugt als Screening-Verfahren für die schnelle Gewinnung kinetischer Daten eingesetzt werden. Grenzen der Anwendbarkeit der PTR-Methode liegen beispielsweise in Reaktionen, bei denen der stationäre Zustand oder die Stabilität des Katalysators nicht gewährleistet werden kann, bei Zündprozessen oder Reaktionen mit starker Wärmetönung. Der letztere Fall wird im nachfolgenden Abschnitt näher untersucht.

5.2 Kinetische Analyse der oxidativen Dehydrierung von Propan

Zur Analyse der Anwendbarkeit der PTR-Methode zur Ermittlung kinetischer Daten einer komplexen stark exothermen Reaktion unter nicht-isothermen Bedingungen wurde die oxidative Dehydrierung von Propan als Beispiel gewählt. Die ODH Propan ist nicht nur stark exotherm, es werden auch vollständige Umsätze der Komponente Sauerstoff beobachtet. Die Abhängigkeit der Reaktion vom Sauerstoffpartialdruck kann folglich im Gegensatz zum Beispiel Ammoniaksynthese auch bei Auswertung einer einzelnen Experimentserie zutreffend beschrieben werden. Entsprechend des in Abb. 3.5 wiedergegebenen Reaktionsschemas wird bei der ODH Propan ein Produktspektrum erhalten. Die Hauptprodukte sind CO, CO₂, C₃H₆ und H₂O. Es entsteht in etwa die doppelte Menge CO wie CO₂. Geringe Spuren von H₂, C₂H₆, C₂H₄ und CH₄ werden ebenfalls gebildet, ihre Konzentrationen liegen nur bei sehr wenigen Meßpunkten ausgewählter Einzelexperimente knapp oberhalb der Nachweisgrenze des Mikro-GC und sie werden aus diesem Grunde im Rahmen der kinetischen Auswertung vernachlässigt.

5.2.1 Einhaltung der PTR-Randbedingungen

Propfenströmung

Zunächst wurde mit Hilfe der bereits bei der Ammoniaksynthese im Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Beziehungen die Viskosität der Gasmischung, die partikelbezogene Reynoldszahl, die axiale Pecletzahl, die minimale Katalysatorbettlänge nach Mears [66] sowie die Bodensteinzahl für die Reaktionsbedingungen bei der oxidativen Dehydrierung von Propan berechnet. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.4 wiedergegeben.

Tabelle 5.4

Kennzahlen bei den in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Experimentserien zur ODH Propan

Versuchsbedingungen und Eduktgaszusammensetzungen siehe Abschnitt 4.3, Tabelle 4.4

Serie	Viskosität $\nu / 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	Mearskriterium			Bo Gl. (5-10)
		Re_p Gl.(5-2)	Pe_{ax} Gl. (5-20)	$L_{min} / 10^{-3} \text{ m}$ Gl. (5-3)	
T = 293 K					
IX	13,4	9,8 ... 40,8	3,09 ... 2,42	1,9 ... 2,5	206 ... 161
X	10,8	8,1 ... 24,3	3,14 ... 2,69	1,9 ... 2,2	209 ... 180
T = 600 K					
IX	45,3	5,9 ... 24,6	3,11 ... 2,63	1,9 ... 2,3	207 ... 175
X	37,4	4,8 ... 14,3	2,94 ... 2,95	2,0 ... 2,0	196 ... 197
T = 750 K					
IX	65,6	5,1 ... 21,3	3,04 ... 2,71	2,0 ... 2,2	202 ... 180
X	54,5	4,1 ... 12,3	2,80 ... 3,02	2,1 ... 2,0	187 ... 202

Die auf Katalysatorkorndurchmesser bezogenen Reynoldszahlen sind – wie zuvor bei dem Ammoniakreaktor - nicht in allen Fällen $Re_p > 20$, die berechneten minimalen Bettlängen, bei denen der Reaktor als PFTR beschrieben werden kann, sind jedoch stets deutlich kleiner als die im Experiment realisierten Längen des Katalysatorbettes. Bodensteinzahlen von $Bo > 50$ unterstützen die Annahme idealer Pfropfenströmung.

Stationärer Zustand des Katalysatorbettes

Für die Untersuchung zur Stationarität des Katalysators wurde unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen ein Einzelexperiment bei verschiedenen Heizraten β wiederholt. Die beobachteten Reaktantenkonzentrationen und Temperaturen sind in Abb. 5.11 dargestellt.

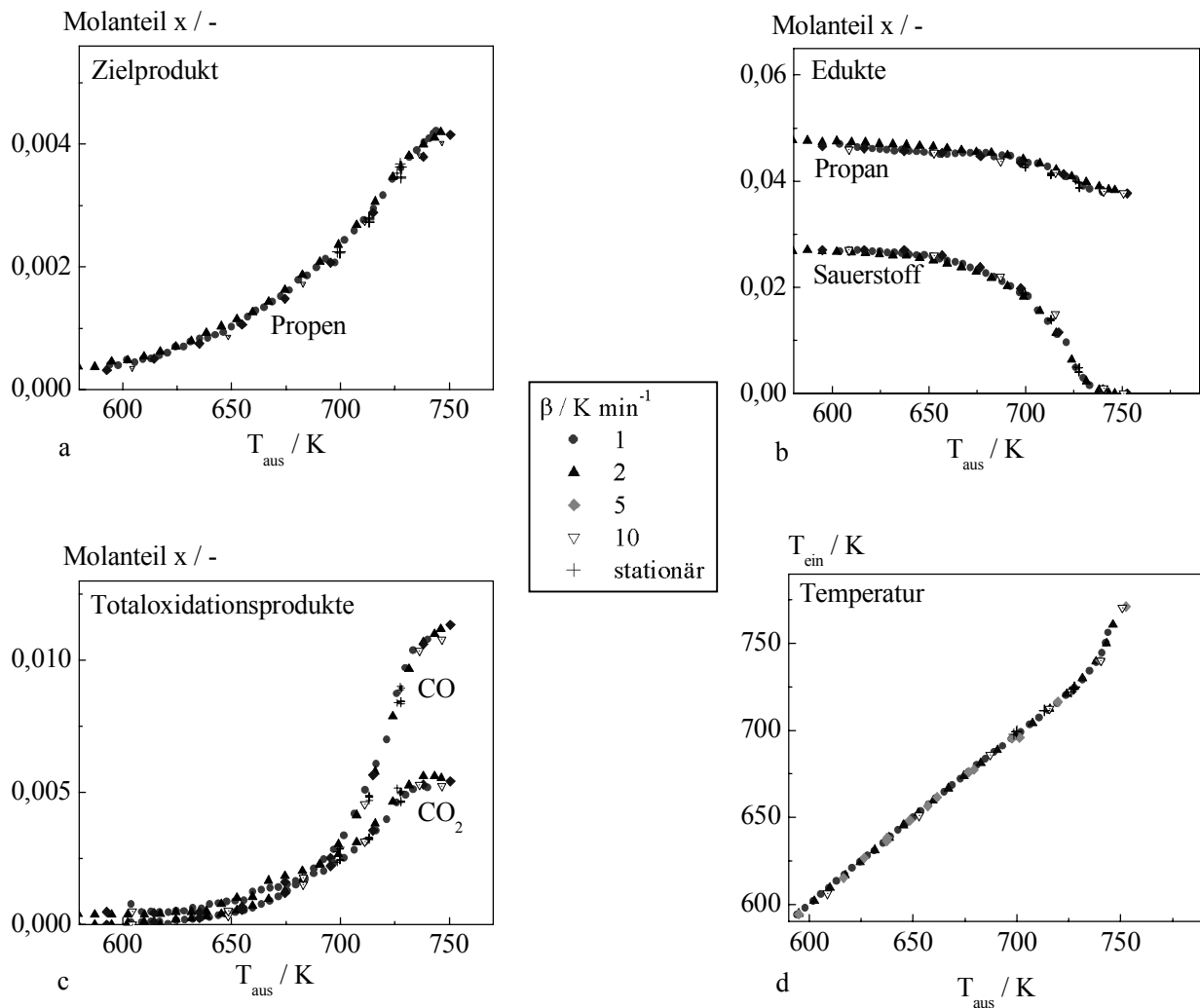


Abb. 5.11 a-d

Zusammensetzung (a-c) des Produktgasstromes und Reaktoreingangstemperatur (d) über der Reaktoraustrittstemperatur bei Variation des Temperaturprogrammes

Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_N = 8,33 \text{ ml/s}$; $\tau_{\text{mod},N} = 30 \text{ kg s m}^{-3}$

$P(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,3 \text{ kPa}$; $P(\text{O}_2) = 2,6 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 105 \text{ kPa}$ (Serie IX, vergleiche Tabelle 4.4)

Die erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen ein heizratenunabhängiges Verhalten der Reaktion. Es konnte weder eine Hysterese noch eine Änderung der Eduktgaszusammensetzung bei Variation des Temperaturprogrammes beobachtet werden.

Diese Beobachtung rechtfertigt die folgenden Annahmen:

1. Der Katalysator erreicht seinen stationären Zustand zu jedem Zeitpunkt des Experimentes sehr schnell.
2. Nach Wojciechowski [4] darf aus dem beobachteten heizratenunabhängigen Verhalten der Reaktion weiterhin geschlossen werden, daß keine radialen Temperaturprofile aufgetreten sein können, da die Größe radialer Gradienten von dem Wärmefluß (und damit von der Heizrate β) abhängen würde und unterschiedlich große radiale Temperaturgradienten würden zu voneinander abweichenden Zusammensetzungen am Reaktorausgang führen.

Damit sind die geforderten Randbedingungen bei den kinetischen Experimenten erfüllt.

Unter besonderen Versuchsbedingungen können dennoch Hysteresen erhalten werden. Diese Versuchsbedingungen und die Möglichkeiten zur Vermeidung dieser Effekte werden im Folgenden kurz beschrieben.

Der Katalysator wird im Rahmen eines PTR-Einzelexperimentes bis über eine Temperatur hinaus erhitzt, bei der vollständiger Umsatz der Komponente Sauerstoff auftritt. Anschließend wird der Reaktor entsprechend seinem thermischen Folgeverhalten an den Ofen durch Abschalten der Heizung unkontrolliert abgekühlt. Die experimentellen Ergebnisse dieses Experimentes sind in Abb. 5.12 dargestellt. Für dieses Experiment wurde auch der Wasserstoff mit dem Mikro-GC analysiert. Messungen zur Reproduzierbarkeit der Wasserstoffkalibrierung lieferten wegen der Nähe zur Nachweisgrenze einen relativen Fehler von ca. 30 % für die ermittelte Wasserstoffkonzentration.

Das Hystereseverhalten äußert sich während der Abkühlphase durch einen höheren Sauerstoffumsatz, geringere CO-Konzentration, höhere CO₂- und H₂-Konzentrationen und eine höhere Reaktorausgangstemperatur. Die Konzentration des Zielproduktes Propen steigt während des Aufheizvorganges auch nach Erreichen des vollständigen Sauerstoffumsatzes (bei ca. 750 K) weiter an. Die beobachteten Vorgänge lassen sich daher folgendermaßen erklären: Nachdem während der Heizrampe der für den oxidativen Reaktionspfad erforderliche Sauerstoff verbraucht ist, wird entsprechend des in Abb. 3.5 dargestellten Reaktionsschemas der endotherme Reaktionspfad beschritten, wobei Propen und Wasserstoff entstehen, während der Katalysator eine Verkokung erleidet.

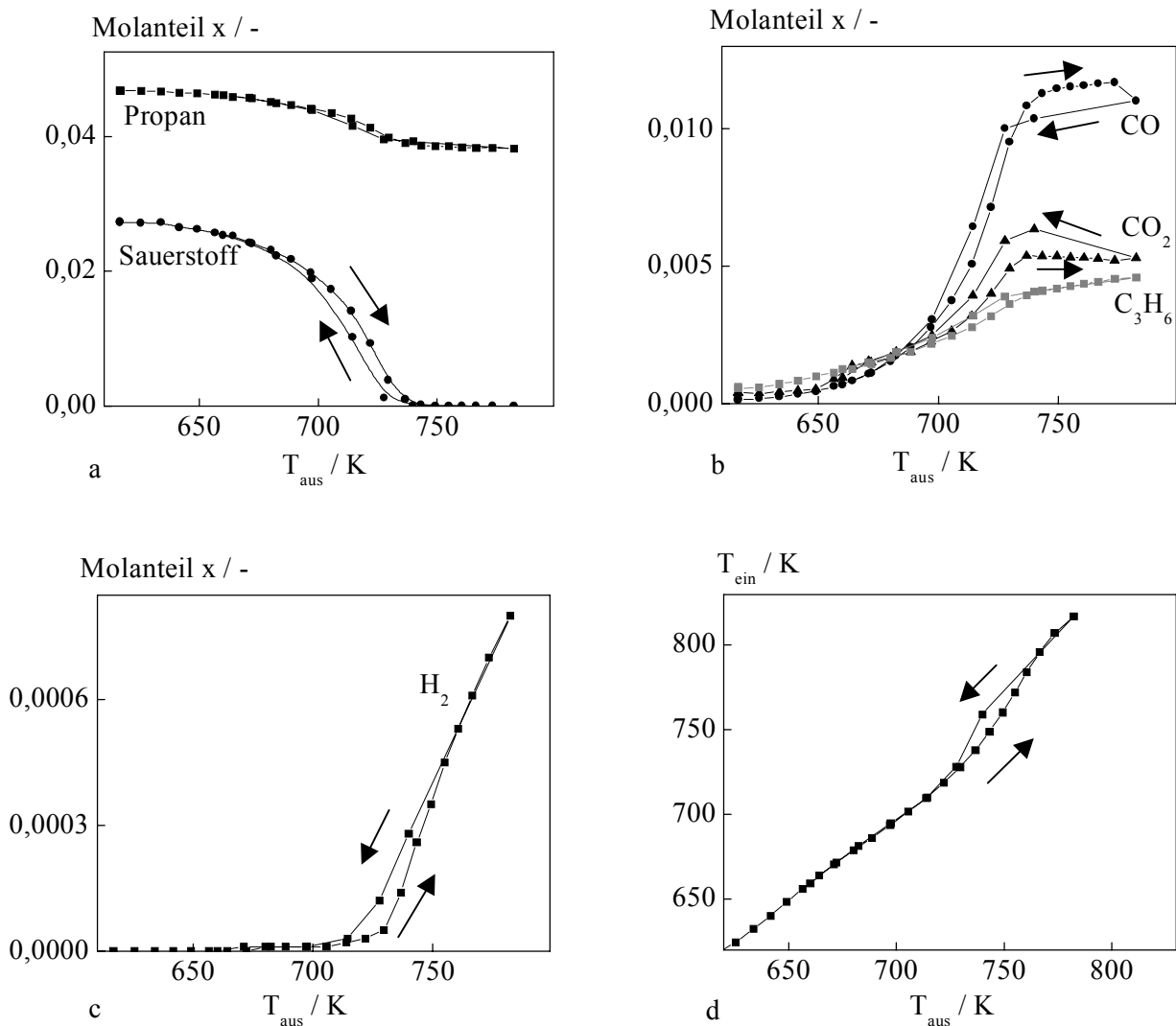


Abb. 5.12 a-d

- Molanteil der Edukte in Abhängigkeit der Reaktoraustrittstemperatur
- Molanteile der Hauptprodukte in Abhängigkeit der Reaktoraustrittstemperatur
- Molanteil von Wasserstoff in Abhängigkeit der Reaktoraustrittstemperatur
- Temperaturhysterese

Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_N = 8,33 \text{ ml/s}$; $\tau_{\text{mod},N} = 30 \text{ kg s m}^{-3}$

$P(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,3 \text{ kPa}$; $P(\text{O}_2) = 2,6 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 105 \text{ kPa}$ (Serie IX, vergleiche Tabelle 4.4)

In der Abkühlphase zeigt er aus diesem Grunde eine geringere Aktivität für den oxidativen Prozeß, was sich in der kurzzeitigen Bevorzugung des endothermen Reaktionspfades und der damit höheren Wasserstoffkonzentration äußert. Während des weiteren Abkühlens wird nun der Kohlenstoff an der Katalysatoroberfläche zunächst zu CO₂ und CO verbrannt, bevor der Katalysator wieder seinen ursprünglichen Aktivitätszustand erreicht. Der Frage der Verkokung wurde in mehreren kurzen Experimenten nachgegangen.

- Der Katalysator wurde in einem weiteren Experiment vor Erreichen des vollständigen Sauerstoffumsatzes wieder abgekühlt. Es wurde kein Hystereseverhalten gefunden.
- Die Reaktion am Katalysator wurde bei hoher Temperatur durch Spülen mit reinem Stickstoff und Abkühlen abrupt beendet. Leitet man anschließend reinen Sauerstoff durch den Reaktor und erwärmt, so wird eine kurzzeitig deutlich erhöhte Reaktorausgangstemperatur beobachtet.
- Bei der Wiederholung des Experimentes, bei dem der Katalysator jedoch nicht bis zum vollständigen Sauerstoffumsatz geführt wurde, konnte keine Temperaturerhöhung in der Reaktorausgangstemperatur beobachtet werden.

Diese Experimente unterstützen die Annahme, daß sich im Bereich vollständigen Sauerstoffumsatzes Kohlenstoff auf dem Katalysator ansammelt, der mit reinem Sauerstoff abgebrannt werden kann.

Um sicherzustellen, daß der Katalysator in den kinetischen Experimenten stets seine volle Aktivität besitzt, wurde die maximale Rampentemperatur auf 750 K begrenzt. Der Bereich des vollständigen Sauerstoffumsatzes wird also gemieden. Während der Kühlphasen wurde der Reaktor vorsorglich mit reinem Sauerstoff durchspült. Vor einem jeden Einzelexperiment wurde die Farbe des Katalysators kontrolliert. Zusätzlich wurde nach Beendigung der Experimentserie das als erstes durchgeführte Einzelexperiment wiederholt.

Bei dieser Vorgehensweise wurde keine Änderung der katalytischen Aktivität im Versuchszeitfenster beobachtet. Die Farbe des Katalysators änderte sich während der kinetischen Experimente nicht. In den Experimenten zur Kinetik war daher kein Austausch der Katalysatorfüllung erforderlich.

Nachdem nunmehr gezeigt werden konnte, daß die PTR-Randbedingungen eingehalten werden und insbesondere die Stabilität des Katalysators gewahrt ist, werden im Folgenden Abschnitt die Ergebnisse der kinetischen Experimente vorgestellt.

5.2.2 Experimentelle kinetische Daten und deren Transformation

Die ODH Propan wurde bei einem Eduktverhältnis von Propan : Sauerstoff = 2 : 1 untersucht. Die Reaktion verläuft irreversibel bis zum vollständigen Umsatz des Sauerstoffs. Bei der

Experimentserie IX waren nur die Produkte CO, CO₂, C₃H₆ und H₂O nachweisbar. Der Molanteil des Wassers wurde aus der Sauerstoffbilanz Gl. (5-22) berechnet.

$$0 = \dot{n}_{\text{ein}}(\text{O}_2) - \dot{n}_{\text{aus}}(\text{O}_2) - \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{aus}}(\text{CO}) - \dot{n}_{\text{aus}}(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{aus}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5-22)$$

In Abb. 5.13 ist das thermische Verhalten der Reaktion wiedergegeben. Unter den Reaktionsbedingungen der Serie IX ist die Reaktion thermisch beherrschbar, wie Abb. 5.13 a zeigt. Unter diesen Bedingungen betragen die maximalen Temperaturunterschiede entlang des Reaktors zirka 30 K. Bei der Serie X, Abb. 5.13 b, die mit der vierfachen Reaktantenkonzentration durchgeführt wurde, treten Temperaturdifferenzen zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang von 100 bis 150 K und eine Temperaturhysterese auf.

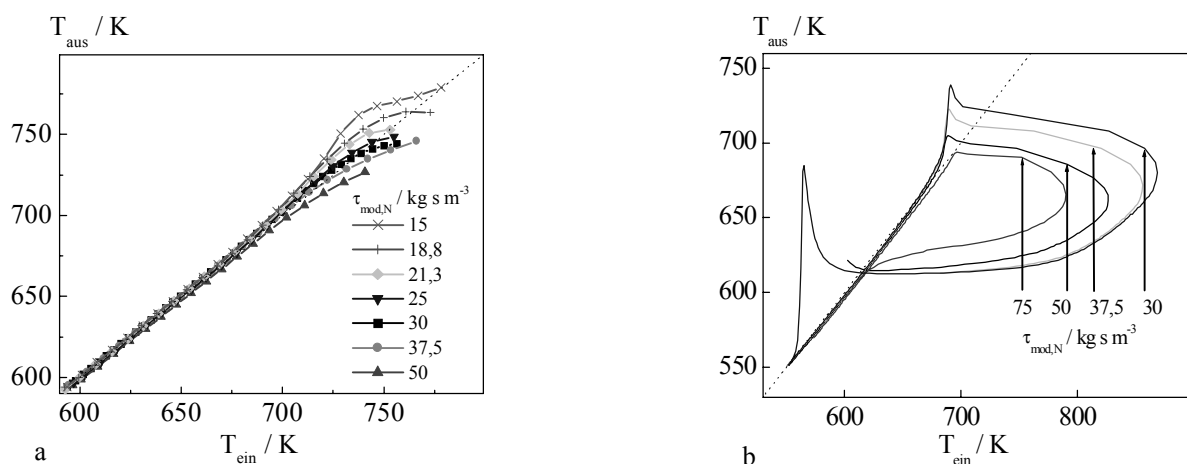


Abb. 5.13 a-b

Temperaturverhalten bei der ODH Propan

a. $P(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,3 \text{ kPa}$; $P(\text{O}_2) = 2,6 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 105 \text{ kPa}$; (Serie IX)

b. $P(\text{C}_3\text{H}_8) = 21 \text{ kPa}$; $P(\text{O}_2) = 10,5 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 105 \text{ kPa}$; (Serie X)

Die gestrichelten Linien zeigen zur besseren Orientierung den hypothetischen Temperaturverlauf eines isothermen Experimentes ($T_{\text{ein}} = T_{\text{aus}}$).

Von niedriger Temperatur kommend werden zunächst nur relativ geringe Temperaturdifferenzen zwischen T_{ein} und T_{aus} und sehr kleine Umsätze ($X \rightarrow 0$) beobachtet. Die Temperaturkurven der einzelnen Experimente (mit unterschiedlichen Verweilzeiten) unterscheiden sich in diesem Bereich kaum voneinander. Ab zirka 670 K wird eine Temperaturerhöhung am Reaktorausgang registriert. Der Reaktor wird jedoch entsprechend dem Temperaturprogramm weiter erwärmt. Sobald die Reaktionsgasmischung gezündet hat,

wird ein deutlicher Temperaturanstieg am Eingangstemperatursensor ($T_{\text{ein}} \gg T_{\text{aus}}$) beobachtet. Der Sauerstoffumsatz beträgt 100 %. Die Spitzen der in Abb. 5.13 b eingetragenen Pfeile markieren den Abschaltzeitpunkt der Reaktorofenheizung; T_{ein} steigt auch nach Abschalten der Heizung weiter an, während der Ofen bereits abkühlt. Nun fällt die Reaktoreingangstemperatur deutlich ab, gefolgt von einem plötzlichen Anstieg der Reaktoraustrittstemperatur, so daß nun für 5 bis 20 Sekunden $T_{\text{ein}} \ll T_{\text{aus}}$ wird. Anschließend bricht die Reaktion innerhalb weniger Sekunden ab und Ofen, Reaktoreingang und Reaktorausgang fallen wieder auf gleiche Temperatur zurück, es findet kein meßbarer Umsatz mehr statt.

Wie kann der zweite Zündprozeß, der während der Abkühlphase auftritt, erklärt werden ? Bei dem ersten beobachteten Zündvorgang, der während der Aufheizphase abläuft, werden so hohe Temperaturen erreicht, daß auch die thermische Dehydrierung stattfindet. Es ist bekannt, daß dieser Reaktionspfad zu einer Koksabscheidung auf dem Katalysator führt. In der Abkühlphase kommt es schließlich zum Erlöschen der Reaktion, so daß das Reaktionsgasgemisch, das über den verkokten Katalysator geleitet wird, wieder eine höhere Sauerstoffkonzentration aufweist. Ein partieller Koksabbrand initiiert nun den zweiten Zündvorgang, das heißt, daß wegen der Wärmefreisetzung aus der Koksverbrennung wahrscheinlich die oxidative Dehydrierung erneut startet. Da inzwischen jedoch die Wärmeverluste des Reaktors an den kälteren Ofen zu groß sind, um diesen Prozeß ohne die Zusatzenergie aus der Koksverbrennung aufrecht zu erhalten, erlischt die Reaktion nach kurzer Zeit wieder.

Aufgrund der Zündung der Reaktionsgas Mischung können keine Abhängigkeiten der Reaktantenmolanteile von der Temperatur bestimmt werden, das heißt, die Experimentserie X kann nicht für die kinetische Analyse verwendet werden. Sie wird verworfen. Nur die Experimentserie IX stellt eine vertrauenswürdige Datenbasis dar.

Die Produktverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur der Experimentserie IX ist in Abb. 5.14 dargestellt. In dem untersuchten Bereich an Reaktionsbedingungen steigt der Molanteil der Zielkomponente Propen mit zunehmender Temperatur jeweils streng monoton an. Kohlenmonoxid zeigt ebenfalls diese Tendenz. Die Ausbeute dieser beiden Komponenten läßt sich demzufolge über den Punkt vollständigen Sauerstoffumsatzes hinaus weiter erhöhen. Der Anteil des Kohlendioxids hingegen durchläuft ein Maximum, besonders gut ist dies bei der höchsten Verweilzeit zu erkennen.

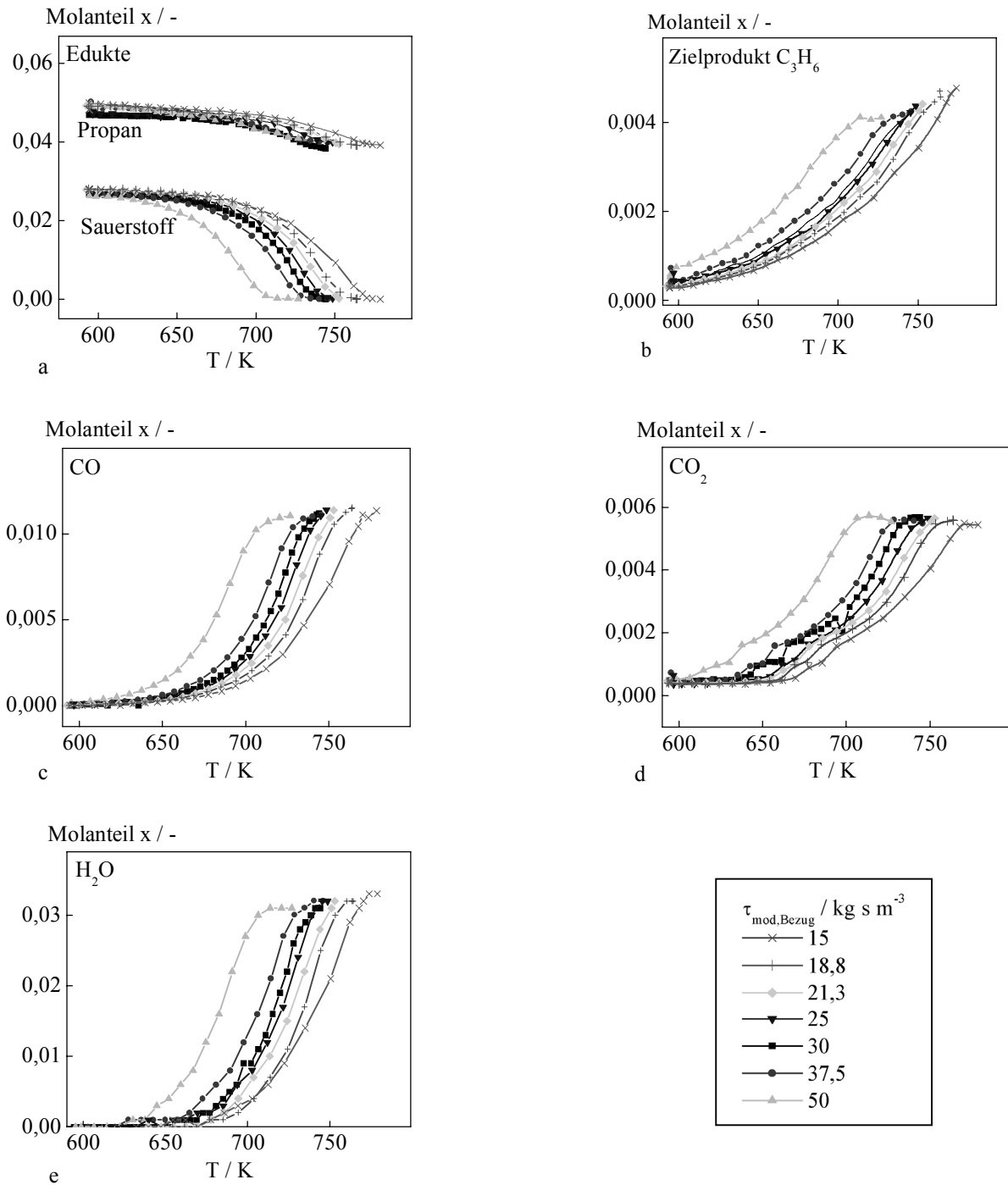


Abb. 5.14 a-e

Molanteil der Edukte und Produkte bei der ODH Propan über der Gasaustrittstemperatur.
 $P(C_3H_8) = 5,3\text{ kPa}$; $P(O_2) = 2,6\text{ kPa}$; $P_{ges} = 105\text{ kPa}$; $\tau_{mod} = 15..50\text{ kg s m}^{-3}$ (Serie IX)

Weitere Informationen über die Reaktionspfade, die zu CO und CO_2 führen, lassen sich wegen des großen zur Verfügung stehenden Datenpools aus der Änderung der Selektivität

über dem Umsatz ziehen. Die integrale Selektivität einer Komponente j läßt sich aus den gemessenen Molanteilen unmittelbar angeben:

$$S_j = \frac{v_j \cdot x_j}{\sum_{\text{Produkte}} v_i \cdot x_i} \quad (5-23)$$

In Abb. 5.15 sind die Selektivitäten der Totaloxidaionsprodukte CO und CO₂ in Abhängigkeit des Sauerstoffumsatzes gegenübergestellt.

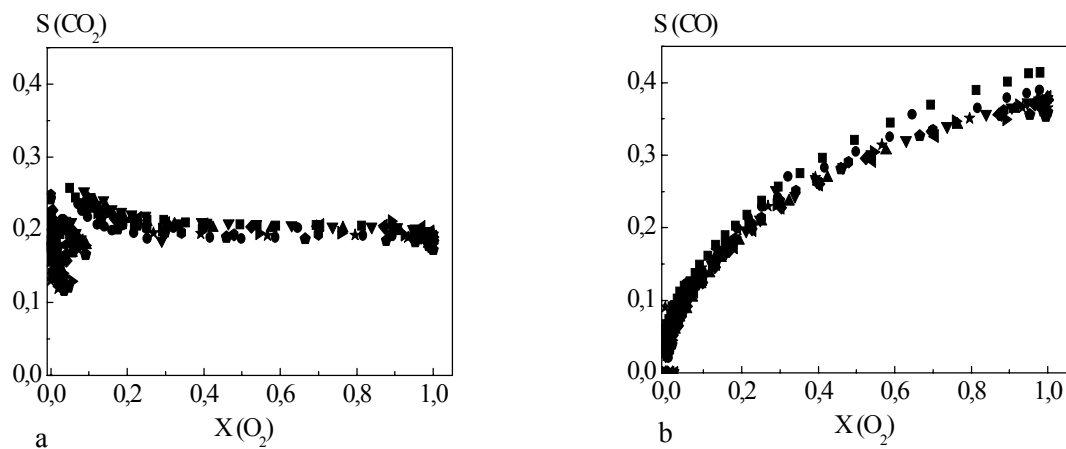


Abb. 5.15 a-b

a. Integrale Kohlendioxid-Selektivität $S(\text{CO}_2)$ über dem Sauerstoff-Umsatz

b. Integrale Kohlenmonoxid-Selektivität $S(\text{CO})$ über dem Sauerstoff-Umsatz

$P(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,3 \text{ kPa}$; $P(\text{O}_2) = 2,6 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 105 \text{ kPa}$; $\tau_{\text{mod}} = 15..50 \text{ kg s m}^{-3}$

Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die Einzelexperimente der Serie IX.

In Abb. 5.15 ist zu erkennen, daß die Selektivität zu CO₂ näherungsweise unabhängig vom Sauerstoffumsatz ist, als Folge werden bereits bei kleinen Umsätzen und damit kleinen Partialdrücken von Propen, merkliche Mengen CO₂ gebildet, wohingegen die Selektivität zu CO mit zunehmendem Sauerstoffumsatz streng monoton zunimmt und bei kleinen Umsätzen noch so gut wie kein Kohlenmonoxid gebildet wird.

Aus diesem Verhalten der Reaktion ist zu schließen, daß CO₂ bei der Totaloxidation von Propan entsteht, während CO als Folgeprodukt aus der Oxidation von Propen stammt. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Isotopenmarkierungsuntersuchungen von Chen et al. [50] und reaktionskinetischen Untersuchungen von Wolf et al. [57]. Offenbar findet die Bildung von CO₂ an katalytischen Zentren statt, die von Gasphasensauerstoff relativ schnell reoxidiert

werden, so daß die Konzentration und Aktivität der reaktiven Spezies nicht vom Gasphasenpartialdruck des Sauerstoffs abhängt.

Wie bereits bei der Ammoniaksynthese in Abschnitt 5.1.2 erläutert, werden die Rohdaten einer Glättungsprozedur unterworfen und entsprechend Gl. (3-10) differenziert. Als Ergebnis der PTR-Datentransformation erhält man die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit bzw. Umsatz, die in Abb. 5.16 für die Komponenten Propen, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid dargestellt sind.

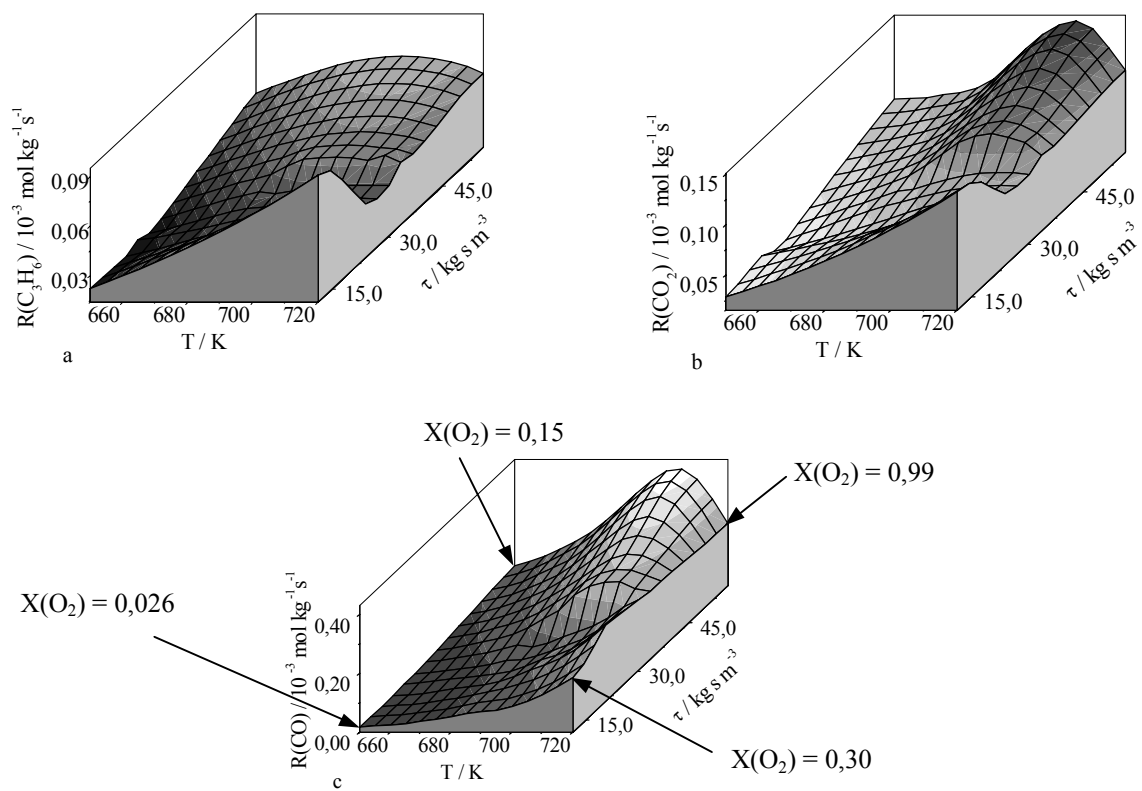


Abb. 5.16 a-c

ODH Propan: Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der Komponenten

a. Propen

b. Kohlenmonoxid

c. Kohlendioxid

über der Temperatur und Verweilzeit

$P(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,3 \text{ kPa}$; $P(\text{O}_2) = 2,6 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 105 \text{ kPa}$; $\tau_{\text{mod}} = 15..50 \text{ kg s m}^{-3}$ (Serie IX)

Aus den Stoffmengenänderungsgeschwindigkeitsflächen sind weitere für die Ableitung des Reaktionsschemas und des kinetischen Ansatzes relevante Informationen verfügbar:

- Die Bildungsgeschwindigkeit von Propen und Kohlendioxid nimmt im Bereich geringerer Reaktionstemperaturen mit zunehmender Verweilzeit bzw. zunehmendem Sauerstoffumsatz zu. Sauerstoff inhibiert die Propanaktivierung.
- Bei hohen Reaktionstemperaturen nimmt die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Propen mit zunehmendem Sauerstoffumsatz bzw. zunehmender Verweilzeit zunächst ab, gleichzeitig erhöht sich die CO-Bildungsgeschwindigkeit. Gebildetes Propen wird zu CO weiteroxidiert.
- Es ist deutlich zu erkennen, daß für kleine Temperaturen und kleine Verweilzeiten $R(\text{CO})$ gegen Null strebt, während $R(\text{CO}_2)$ zwar weniger stark ansteigt, jedoch immer noch deutlich positive Werte annimmt. Es ist davon auszugehen, daß das primär gebildete Propen in einer Folgereaktion zu CO weiteroxidiert wird, während CO_2 das Produkt der Totaloxidation von Propan ist.
- Bei nahezu vollständigem Sauerstoffumsatz (also im Bereich großer Verweilzeiten und hoher Temperaturen) nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von Propen weniger drastisch ab als die von CO und CO_2 . Gleichzeitig steigt die Wasserstoffkonzentration an (siehe Abb. 5.12 c). Dieses Verhalten läßt sich so erklären, daß in diesem Bereich die nichtoxidative Dehydrierung als Konkurrenzreaktion abläuft. Ferner ist davon auszugehen, daß CO_2 über die umgekehrte Konvertierungsreaktion mit dem gebildeten Wasserstoff zu CO und Wasser umgesetzt wird. Diese Erklärung steht im Einklang mit den in Abb. 5.14 beobachteten Tendenzen.

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten durchlaufen mit steigender Temperatur ein Maximum. Ist der Sauerstoff vollständig verbraucht, kann die Ausbeute der Produkte aus oxidativen Prozessen am Reaktorausgang nicht weiter gesteigert werden, die Reaktionsgeschwindigkeit des oxidativen Reaktionspfades am Reaktorausgang wird Null. Erst nach Erreichen des vollständigen Sauerstoffumsatzes wird die thermische Dehydrierung ausreichend schnell, einen signifikanten Einfluß zu erlangen, weil erst dann ausreichend hohe Temperaturen erreicht sind und kein Sauerstoff den nichtoxidativen Prozeß mehr inhibieren kann.

5.2.3 Kinetische Modellierung und Parameterschätzung

Entsprechend den im vorangegangenen Abschnitt gewonnenen Informationen basiert das kinetische Modell auf dem folgenden Reaktionsschema:

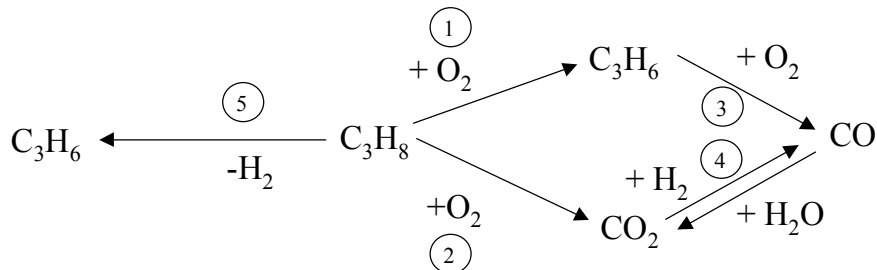


Abb. 5.17
Reaktionsschema ODH Propan

Zum Wunschprodukt Propen führen sowohl der oxidative Reaktionspfad (1) als auch der endotherme Reaktionspfad (5), der die thermische Dehydrierung beschreibt. Im Reaktionsschema ist CO₂ das Primärprodukt aus der Propanverbrennung, CO tritt als Folgeprodukt der Propenverbrennung auf. Für die einzelnen Teilreaktionen des Reaktionsschemas werden die folgenden Annahmen getroffen:

Mit Ausnahme der Gasphasenreaktion (4) laufen alle oxidativen Schritte an den energetisch gleichwertigen katalytischen Zentren ab. Bei den Reaktionen (1) und (2) reagiert Propan am Katalysator mit dem adsorbierten Sauerstoff. Es ist bekannt, daß Sauerstoff die Reaktion hemmt. Auf der Katalysatoroberfläche befindliche Vanadiumzentren liegen in wenigstens zwei Oxidationszuständen vor (V⁵⁺ und V⁴⁺). Die katalytisch aktiven Zentren werden vermutlich von V⁴⁺, das nach der Oxidation von Propan als reduzierte Spezies auf dem Katalysator entsteht, gebildet [73]. Auch die thermische Dehydrierung (5) ist durch anwesenden Sauerstoff gehemmt. Im Falle vollständigen Sauerstoffumsatzes sind die zugehörigen Nenner in den Gleichungen (5-23), (5-24) und (5-27) gleich eins, die thermische Dehydrierung verläuft dann formal nach einem Potenzansatz erster Ordnung.

Reaktion (4) beschreibt das Wasser-Gas-Schift-Gleichgewicht. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges verschiebt sich die Gleichgewichtslage zu Gunsten von CO, wenn

- die Temperatur erhöht wird oder
- die Wasserstoffkonzentration erhöht wird.

Vor Erreichen des vollständigen Sauerstoffumsatzes, das heißt, im unteren Temperaturbereich, solange Wasserstoff noch nicht in meßbarem Umfange gebildet wird, die

Partialdrücke von CO und H₂O durch den oxidativen Prozeß stetig ansteigen, liegt das Gleichgewicht auf Seiten der CO₂-Bildung. Aus der Beobachtung hoher CO-Partialdrücke läßt sich schließen, daß sich das Gleichgewicht erst bei genügend hoher Temperatur ausreichend schnell einstellt.

Bei hohen Temperaturen und vollständigem Sauerstoffumsatz nimmt der Partialdruck des Wassers nicht mehr zu, jedoch steigt der Partialdruck des Wasserstoffs an, so daß sich die Gleichgewichtslage ändert, und ein Teil des gebildeten CO₂ in CO überführt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Schritte aus Abb. 5.17 sind im Folgenden aufgelistet:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{O_2(l)} p_{C_3H_8} p_{O_2}^{0.5}}{1 + K_{O_2(l)} p_{O_2}^{0.5}} \quad (5-24)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{O_2(l)} p_{C_3H_8} p_{O_2}^{0.5}}{1 + K_{O_2(l)} p_{O_2}^{0.5}} \quad (5-25)$$

$$r_3 = k_3 p_{C_3H_6} \quad (5-26)$$

$$r_4 = k_4 p_{H_2} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{K_{WGS} p_{H_2} p_{CO_2}} \right) \quad (5-27)$$

$$r_5 = \frac{k_5 p_{C_3H_8}}{1 + K_{O_2(2)} p_{O_2}^{0.5}} \quad (5-28)$$

Für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten gilt dann:

$$R(C_3H_8) = -r_1 - r_2 - r_5 \quad (5-29)$$

$$R(O_2) = -0.5 \cdot r_1 - 5 \cdot r_2 - 3 \cdot r_3 \quad (5-30)$$

$$R(C_3H_6) = r_1 - r_3 + r_5 \quad (5-31)$$

$$R(CO) = 3 \cdot r_3 - r_4 \quad (5-32)$$

$$R(CO_2) = 3 \cdot r_2 + r_4 \quad (5-33)$$

$$R(H_2O) = r_1 + 4 \cdot r_2 + 3 \cdot r_3 - r_4 \quad (5-34)$$

Es ist bei den vorgestellten Modellannahmen zu erwarten, daß bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur, die über den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bereich hinausgeht, ein Maximum des Wasserstoffanteils zu beobachten sein müßte.

Parameteroptimierung

Bei der Parameteroptimierung werden die Modellparameterwerte so bestimmt, daß die ermittelten Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der an der Reaktion beteiligten Komponenten zutreffend wiedergegeben werden. Die Parameteroptimierung nach der PTR-Methode liefert die in Tabelle 5.5 angegebenen Parameterwerte.

Tabelle 5.5
Ergebnis der Parameteroptimierung ODH Propan

Parameter	Einheit	Präexponentieller Faktor, $T_{\text{Bezug}}=600 \text{ K}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
k_1	$\text{Pa}^{-1.5}$	600	103
k_2	$\text{Pa}^{-1.5}$	28	90
k_3	$\text{mol Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$	680	85
k_4	$\text{mol Pa}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$2 \cdot 10^3$	105
k_5	$\text{mol Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$	1,0	68
			$\Delta H_R / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{KO}_2(1)$	$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	-64
$\text{KO}_2(2)$	$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	-27

Berechnet man die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten mit Hilfe des Modells unter Verwendung der ermittelten Parameterwerte für die experimentell eingestellten Reaktionsbedingungen, so können sie direkt den aus der Differentiation nach der PTR-Methode erhaltenen Werten gegenübergestellt werden (siehe Abb. 5.18). Die

Paritätsdiagramme zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen nach der PTR-Methode ermittelten Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten.

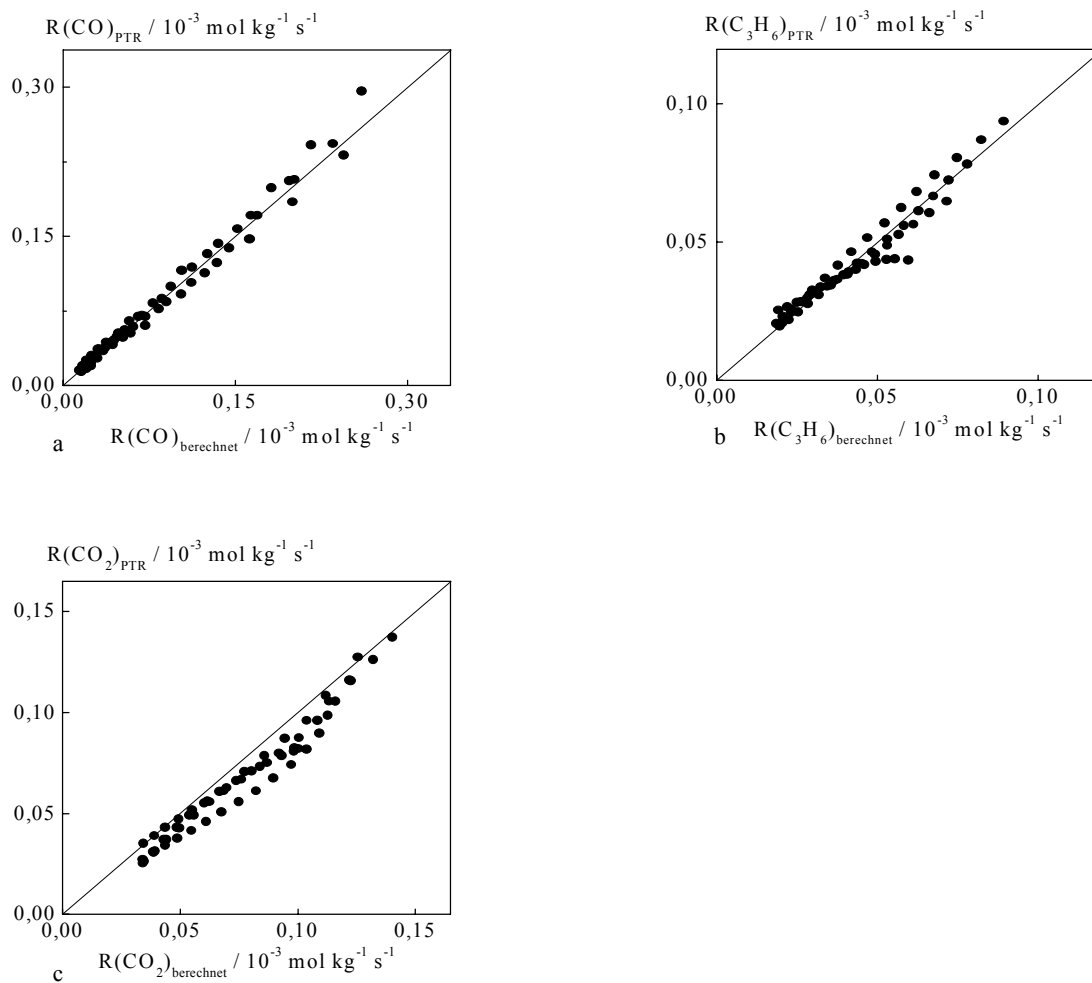


Abb. 5.18

ODH Propan: Paritätsdiagramme

$P(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,3 \text{ kPa}$; $P(\text{O}_2) = 2,6 \text{ kPa}$; $P_{\text{ges}} = 105 \text{ kPa}$; $\tau_{\text{mod}} = 15..50 \text{ kg s m}^{-3}$ (Serie IX)

5.2.4 Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse, die bei der kinetischen Analyse der oxidativen Dehydrierung von Propan erhalten wurden, zeigen, daß die PTR-Methode auch auf komplexe Reaktionen mit starker Wärmetönung anwendbar ist. Unter Einhaltung der Randbedingungen insbesondere hinsichtlich der Abwesenheit radialer Profile, konnten selbst bei axialen Temperaturgradienten von bis zu 30 K noch brauchbare Daten erhalten werden. Für andere Reaktoren und Reaktionen kann die Einhaltung der Randbedingungen, insbesondere der radialen Gradientenfreiheit, durch entsprechende Wärmeabfuhrsimulationen, Vorversuche und mit Hilfe von etablierten berechenbaren Kriterien sehr leicht überprüft werden. Die bei der PTR-Methode aus den visualisierten Abhängigkeiten der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten von Temperatur und Verweilzeit gewonnenen Informationen lassen sich für die Aufstellung des Reaktionsschemas und Geschwindigkeitsansätze einzelner Reaktionsschritte schnell und gezielt nutzen. Dabei erleichtert der große zur Verfügung stehende Datenumfang zusätzlich das Erkennen von Modellfehlern. Die genannten Vorteile wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzt, um ein kinetisches Modell für die oxidative Dehydrierung von Propan aufzustellen. Es vermag die Reaktion zufriedenstellend zu beschreiben.

6 Zusammenfassung

Gegenstand der Reaktionstechnik ist die Optimierung der Reaktionsführung auf der Basis kinetischer Informationen. Kinetische Untersuchung chemischer Prozesse sind stets mit einem erheblichen Zeit- und Materialaufwand verbunden. Eine von Wojciechowski in 1995 vorgeschlagene Methode zur Aufzeichnung kinetischer Daten (Polythermer Temperatur-Rampen Reaktor, PTR bzw. TSR) [4] zielt darauf ab, die erforderliche Untersuchungszeit deutlich zu verkürzen. Diese neue Methode setzt die Einhaltung wohldefinierter Randbedingungen voraus. Die wichtigsten Randbedingungen fordern eine schnelle Einstellung des stationären Zustandes des Katalysators, um eine kontinuierliche Datenaufzeichnung über einem Temperaturprogramm zu realisieren, sowie die Abwesenheit radialer Gradienten. Die PTR-Methode erlaubt axiale Gradienten in Temperatur und Konzentration.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Analyse der Anwendbarkeit, der Vorteile, Nachteile und Randbedingungen der PTR-Methode am Beispiel der Ammoniaksynthese mit einem kommerziellen Katalysator der BASF und einem mikrokinetischen Modell aus der Literatur [27] durchgeführt. Die experimentellen Daten werden in einem weiten Bereich von Stickstoff- und Wasserstoffpartialdrücken und großen Temperaturintervall zufriedenstellend beschrieben. Es konnte durch Vergleich mit einer konventionellen kinetischen Auswertung bestätigt werden, daß die PTR-Methode mit einem geringeren Zeitaufwand vertrauenswürdige kinetische Analysen liefert. Für die Ammoniaksynthese ergibt sich im Vergleich mit der konventionellen stationären Vorgehensweise insgesamt ein Zeitvorteil für die kinetische Untersuchung von etwa 50 %.

Im Anschluß an die erfolgreiche Validierung wurde die PTR-Methode erstmals auf eine stark exotherme Reaktion, der oxidativen Dehydrierung von Propan, angewandt. Dabei zeigte sich, daß die PTR-Methode auch auf komplexe Reaktionen mit starker Wärmetönung anwendbar ist. Unter Einhaltung der Randbedingungen konnten selbst bei axialen Temperaturdifferenzen von bis zu 30 K brauchbare Daten erhalten werden. Datenumfang und Informationstiefe, insbesondere die visualisierten Abhängigkeiten der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten von Temperatur und Verweilzeit, erleichtern die Ableitung bzw. Verfeinerung kinetischer Modelle.

Die PTR-Methode steht nunmehr als effiziente Methode der kinetischen Analyse einer breiten Anwendung zur Verfügung.

7 Ausblick

Die PTR-Methode könnte zunächst als Screening-Verfahren für die schnelle Gewinnung kinetischer Daten eingesetzt werden. Führt man in einem nachgeschalteten Schritt eine konventionelle Datenauswertung zur Überprüfung der kinetischen Parameter durch, so stehen bereits exzellente Startwerte für die Parameterschätzung zur Verfügung.

Der kritische Schritt der PTR-Methode ist die im Rahmen der Datentransformation notwendige Glättung der Meßdaten. Für die Weiterentwicklung der PTR-Methode zu einer Routinemethode sollte die Interpolation der Primärdaten durch eindeutige mathematische Kriterien geleitet werden. Darüberhinaus sollten mathematisch-numerische Untersuchungen durchgeführt werden, um zu klären, welche Auswirkungen die Interpolationsalgorithmen auf die Fehlerstatistik haben. Zu diesem Zwecke sollten simulierte Primärdaten mit einem Rauschen von definierter statistischer Verteilung einer Auswertung nach der PTR-Methode unterzogen und die erhaltenen Ableitungen statistisch analysiert werden. Der Vergleich der Auswirkungen verschiedener Verteilungsfunktionen des Rauschens des Eingangssignals wäre in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse.

Bei der Planung zukünftiger PTR-Untersuchungen sollte berücksichtigt werden, daß der Aufwand für die PTR-Interpolationsprozedur weiter vermindert wird, wenn die Experimente einer Serie mit äquidistanten Abständen in der Verweilzeit aufgenommen werden, da für diesen Spezialfall sehr zuverlässige matrixbasierte Rechenroutinen in fast allen Programmiersprachen verfügbar sind. Die andernfalls heranzuziehenden grid-Algorithmen haben eine geringere mathematische Stabilität bezüglich der ersten Ableitung der Interpolationsfläche.

Es ist bekannt, daß die Modellierung eines technischen Reaktors besser gelingt, wenn die zugrundeliegenden kinetischen Informationen sich auf einen Bereich von Reaktionsbedingungen in der Nähe der technisch zu realisierenden Bedingungen beziehen. Derzeit realisiert die PTR-Methode auch diese Forderung in stärkerem Maße als es bei den bisher etablierten reaktionskinetischen Untersuchungsmethoden der Fall ist.

Litertaturliste

- [1] Boudart, M., *Catal. Lett.*, **65**, 1, 2000
- [2] Wolf, D., Heber, M. Grünert, W., Muhler, M., *J. Catal.*, **199**, 92, 2001
- [3] Bielawa, H., Kurtz, M., Genger, T., Hinrichsen, O., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2793, 2001
- [4] Rice, N. M., Wojciechowski, B. W., *Catal. Today*, **36**, 191, 1997
- [5] Wojciechowski, B. W., Asprey, S. P., *Appl. Catal. A*, **190**, 1, 2000
- [6] Forni, L., *Catal. Today*, **34**, 353, 1997
- [7] Anderson, J.R., Pratt, K.C., Introduction to characterization and testing of catalysts, Academic Press, New York, 1985
- [8] Wang, S., Hofmann, H., *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1639, 1999
- [9] Asprey, S.A., Wojciechowski, B.W., Peppley, B.A., *Appl. Catal. A*, **179**, 51, 1999
- [10] Carberry, J. J., *Ind. Eng. Sci.*, **56**, 39, 1964
- [11] Jensen, K.F., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 293, 2001
- [12] Worz, O., Jackel, K.P., Richter, T., Wolf, A., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1029, 2001
- [13] Hsing, I.M. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3, 2000
- [14] Steinfeldt, N., Buyevskaya, O.V., Wolf, D., Baerns, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **136**, 185, 2001
- [15] M. Kolkowski, Fortran Programm für die Analyse von PTR-Daten, Technische Universität Hamburg-Harburg
- [16] <http://www.act.tudelft.ne/eurokin/workshops/index.html>
- [17] Westermann, K., Näser, K.-H., Brandes, G., Anorg. Chemie, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987
- [18] Büchel, K.H., Moretto, H.-H., Woditsch, P., Industrielle Anorganische Chemie, VCH, Weinheim, 1999
- [19] BASF, GER 235421, CA (1911) **5**: No. 3137, 1908
- [20] Haber, F., GER 238450, CA (1912) **6**: No. 1663, 1909
- [21] Wolf, D., Buyevskaya, O.V., Baerns, M., *Appl. Catal. A*, **200**, 63, 2000

- [22] Aika, K., et al., *Appl. Catal.*, **28**, 57, 1986
- [23] Mezaki, Inoue, Rate Equations of Solid-Catalyzed Reactions, University of Tokyo Press, 1991
- [24] Nielsen, A., Kjaer, J., Hansen, B., *J. Catal.*, **3**, 68, 1964
- [25] Stoltze, P., Nørskov, J.K., *J. Catal.*, **110**, 1, 1988
- [26] Aika, Ozaki, *J. Catal.*, **13**, 232, 1969
- [27] Sehested, J., Jacobson, C. J. H., Törnqvist, E., Rokni, S., Stoltze, P., *J. Catal.*, **188**, 83, 1999
- [28] Dumesic, J. A., Trevino, A. A., *J. Catal.*, **116**, 119, 1989
- [29] Ozaki, A., Taylor, H.S., Boudart, M., *Proc. Roy. Soc.*, **A258**, 47, 1960
- [30] Emmett, P.H., Brunauer, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 35, 1934
- [31] Dahl, S., Sehested, J., Jacobsen, C. J. H., Törnqvist, E., Chrorkendorff, I., *J. Catal.*, **192**, 391, 2000
- [32] Temkin, M., Pyzhev, V., *Acta Physicochim.*, **12**, 327, 1940
- [33] Ertl, G., Prigge, D., Schlögl, R., Weiss, M., *J. Catal.*, **79**, 359, 1983
- [34] Ertl, G., *Catalysis*, **4**, 210, 1983
- [35] Aparicio, L. M., Dumesic, J. A., *Topics Catal.*, **1**, 233, 1994
- [36] Weissermel, K., Arpe, H.-J., Industrielle Organische Chemie, Weinheim, VCH, 1998
- [37] Beyer, H., Walter, W., Lehrbuch der organischen Chemie, Hirzel, Stuttgart, 1988
- [38] Beretta, A., Forzatti, P., Ranzi, E., *J. Catal.*, **184**, 469, 1999
- [39] Beretta, A., Piovesan, L., Forzatti, P., *J. Catal.*, **184**, 455, 1999
- [40] Buyevskaya, O. V., Baerns, M., *Catal. Today*, **42**, 315, 1998
- [41] Patel, D., Andersen, P. J., Kung, H. H., *J. Catal.*, **125**, 132, 1990
- [42] Kondratenko, E. V., Baerns, M., *Appl. Catal. A*, **222**, 133, 2001
- [43] Andersson, S. L. T., *Appl. Catal. A*, **112**, 209, 1994
- [44] Mamedov, E. A., Corberan, V. C., *Appl. Catal. A*, **127**, 1, 1995
- [45] Creaser, D., Andersson, B., *Appl. Catal. A*, **141**, 131, 1996
- [46] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der technischen Chemie Bd.1, Thieme, Stuttgart, 1992

-
- [47] Grabowski, R., et al., *Appl. Catal. A*, **232**, 277, 2002
- [48] Sautel, M., et al., *Appl. Catal. A*, **155**, 217, 1997
- [49] Wolf, D., Dropka, N., Smejkal, Q., Buyevskaya, O., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 713, 2001
- [50] Chen, K., et al., *J. Catal.*, **186**, 325, 1999
- [51] Blasco, T., Nieto, J.M.L., *Appl. Catal. A*, **157**, 117, 1997
- [52] Khodakov, A., Olthof, B., Iglesia, E., Bell, A. T., *J. Catal.*, **181**, 205, 1999
- [53] Khodakov, A., Yang, J., Su, S., Iglesia, E., Bell, A.T., *J. Catal.*, **177**, 343, 1998
- [54] Chen, K., Bell, A. T., Iglesia, E., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1292, 2000
- [55] Kondratenko, E.V., Baerns, M., *Appl. Catal. A*, **222**, 133, 2001
- [56] Chen, K., Iglesia, E., Bell, A. T., *J. Catal.*, **192**, 197, 2000
- [57] Wolf, D., Dropka, N., Smejkal, Q., Buyevskaya, O. V., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 713, 2001
- [58] Thomas, Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, S. 549
- [59] A. Nielsen, *Ammonia: catalysis and manufacture*, Springer Verlag Berlin, 1995
- [60] Farbkarte RAL-K1, RAL, Sankt Augustin, 1995
- [61] <http://www.spezialgase.de/spezialgasekatalog/gase/>
- [62] Bronkhorst Hitec Nederland B.V., Unterlagen zu Massendurchflußreglern, 1999
- [63] Thermocoax Handbuch Mantelthermoelemente, 20, 2000
- [64] Liebner, C., Wolf, D., Baerns, M., Kolkowski, M., Keil, F., „A high-speed method for obtaining kinetic data for exothermic or endothermic reactions under non-isothermal conditions illustrated for the ammonia synthesis“, *Appl. Catal. A*, **240**, 95, 2003
- [65] Dautzenberg, Ten guidelines for catalyst testing, *American Chem. Soc.*, 99-119, 1989
- [66] Mears, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol.10, No 4, 541, 1971
- [67] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquides*, McGraw Hill, New York, 1987
- [68] Hinrichsen, O., Persönliche Mitteilungen / BMBF-Projekttreffen
- [69] Kolkowski, M., Dissertation TU Hamburg-Harburg, in Vorbereitung
- [70] Kolkowski, M., Malachowski, J., Keil, F. J., Liebner, C., Wolf, D., Baerns, M., „Influence of heat transport on the determination of reaction rates using the temperature scanning plug flow reactor“, an Elsevier Science eingereicht am 25.06.2002

- [71] Adler, R., *Chem.-Ing.-Techn.*, Vol. 72, No. 6., 555, 2000
Adler, R., *Chem.-Ing.-Techn.*, Vol. 72, No. 7., 688, 2000
- [72] Winterberg, M., “Modellierung des Wärme- und Stofftransports in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodellen” *Fortschrittsberichte VDI*, Reihe 3, Verfahrenstechnik, Nr. 654, VDI-Verlag, Düsseldorf 2000
- [73] Eon, J.G., Olier, R., Volat, J.C., *J. Catal.*, **145**, 318, 1994
- [74] Fastrup, B., *Topics in Catal.*, **1**, 273, 1994

Anhang

Die PTR-Auswertegleichung wird von Kolkowski [69] ausführlich diskutiert. Im Folgenden wird als Ergänzung zum Abschnitt 3.1 der Weg der algebraischen Umformungen ausgehend von Gl. (3-9) aufgezeigt.

Auch für das letzte Segment (Reaktorausgang) gilt

$$0 = - \left. \frac{\partial(c_i \cdot u(t, T_{\text{aus}}))}{\partial z} \right|_{T, T_{\text{ein}} = \text{const.}} + \sum_j v_{ji} \cdot r_j \quad (\text{A-1})$$

Ersetzt man in Gleichung (A-1) für $u(t, T_{\text{aus}})$ entsprechend Gleichung (3-5), und das axiale Inkrement ∂z durch das Inkrement der Kontaktzeit ∂s mit dem Katalysator

$$\partial z = u(t, T_{\text{aus}}) \cdot \partial s = \delta(t) \cdot u(t - s, T_{\text{ein}}) \cdot \partial s$$

so erhält man

$$0 = - \left. \frac{\partial(c_i \cdot \delta(t) \cdot u(t - s, T_{\text{ein}}))}{\delta(t) \cdot u(t - s, T_{\text{ein}}) \cdot \partial s} \right|_{T_{\text{ein}} = \text{const.}} + \sum_j v_{ji} \cdot r_j \quad (\text{A-2})$$

Unter der Berücksichtigung, daß zu einer bestimmten Eingangstemperatur T_{ein} auch eine feste Eintrittsgeschwindigkeit gehört, ist $u(t - s, T_{\text{ein}}) = \text{const.}$ und kann damit aus dem Differential gekürzt werden.

$$0 = - \left. \frac{\partial(c_i \cdot \delta(t))}{\delta(t) \cdot \partial s} \right|_{T_{\text{ein}} = \text{const.}} + \sum_j v_{ji} \cdot r_j \quad (\text{A-3})$$

Zur Berechnung von $\delta(t)$ wird der Eintritts- und Ausgangsvolumenstrom benötigt. Im Folgenden wird die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes ($p \cdot V/T = \text{konstant}$) vorausgesetzt. Liegt über dem katalytischen Bett kein Druckgradient vor, so wäre $P_{\text{ein}} = P_{\text{aus}} = P_{\text{System}}$, dies ist aber keine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode, wie aus Gl. (A-14) ersichtlich ist.

$$\dot{V}_{\text{ein}}(t - s) = \dot{V}_N \cdot \frac{P_N}{P_{\text{ein}}} \cdot \frac{T_{\text{ein}}(t - s)}{T_N} \quad (\text{A-4})$$

Bei Verwendung einer Inertkomponente als Tracer folgt aus der Stoffmengenerhaltung dieses inerten Gases für den Gesamtvolumenstrom nach Durchlaufen des Reaktors (der Reaktion):

$$\dot{V}_{\text{aus}}(t) = \dot{V}_N \cdot \frac{P_N}{P_{\text{aus}}} \cdot \frac{T_{\text{aus}}(t)}{T_N} \cdot \frac{x_{\text{aus, Inert}}}{x_{N, \text{Inert}}} \quad (\text{A-5})$$

Der austretende Volumenstrom $\dot{V}_{\text{aus}}(t)$ unterscheidet sich also von $\dot{V}_{\text{ein}}(t)$ aufgrund von Temperaturänderung, Druckänderung und reaktionsbedingter Teilchenzahländerung, das heißt für $\delta(t)$ nach Gleichung (3-5) läßt sich schreiben:

$$\delta(t) = \frac{\dot{V}(t, T_{\text{aus}})}{\dot{V}(t-s, T_{\text{ein}})} = \frac{u(t, T_{\text{aus}})}{u(t-s, T_{\text{ein}})} \Big|_{A=\text{const.}} = \frac{T_{\text{aus}}(t)}{T_{\text{ein}}(t-s)} \cdot \frac{P_{\text{ein}}(t-s)}{P_{\text{aus}}(t)} \cdot \frac{x_{\text{ein,Inert}}(t)}{x_{\text{aus,Inert}}(t)} \quad (\text{A-6})$$

Der Nenner des Differentials aus Gleichung (A-3) kann mit Gl.(A-4) weiter umgeformt werden.

$$\delta(t) \cdot \partial s = \frac{\dot{V}}{\dot{V}_{\text{ein}}(t-s)} \cdot \partial s = \frac{\partial V_{\epsilon}}{\dot{V}_{\text{ein}}(t-s)} = \frac{\partial V_{\epsilon}}{\dot{V}_N} \cdot \frac{P_{\text{ein}}}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_{\text{ein}}(t-s)} \quad (\text{A-7})$$

Wird der Leerraum V_{ϵ} des mit der Katalysatorschüttung befüllten Reaktors mit Hilfe von Katalysatorbettporosität ϵ und Katalysatordichte ρ_{Kat} in die Katalysatormasse m_{Kat} umgerechnet,

$$\partial V_{\epsilon} = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{\partial m_{\text{Kat}}}{\rho_{\text{Kat}}} = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{\dot{V}_N \cdot \partial \tau_{\text{mod,N}}}{\rho_{\text{Kat}}} \quad (\text{A-8})$$

so läßt sich ein Bezug auf die Katalysatormasse und letztlich auf die modifizierte Verweilzeit bei Bezugsbedingungen herstellen. Damit ergibt sich für Gleichung (A-3) unter Berücksichtigung von Gl.(A-7) und (A-8):

$$0 = - \frac{\partial \left(c_i \cdot \frac{T_{\text{aus}}(t)}{T_{\text{ein}}(t-s)} \cdot \frac{P_{\text{ein}}(t-s)}{P_{\text{aus}}(t)} \cdot \frac{x_{\text{ein,Inert}}(t)}{x_{\text{aus,Inert}}(t)} \right)}{\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{\partial \tau_{\text{mod,N}} \cdot \dot{V}_N}{\rho_{\text{Kat}} \cdot \dot{V}_N} \cdot \frac{P_{\text{ein}}(t-s)}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_{\text{ein}}(t-s)}} \Big|_{T_{\text{ein}}=\text{const}} + \sum_j v_{ji} \cdot r_j \quad (\text{A-9})$$

Da die Ableitungen aber für konstante Eintrittstemperaturen berechnet werden, können die Temperatur $T_{\text{ein}}(t-s)$ und der Eingangsdruck $P_{\text{ein}}(t-s)$ eliminiert werden. Die fluidvolumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit wird nach

$$r_{j,\text{kat}} = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Kat}}} \cdot r_j \quad (\text{A-10})$$

in die katalysatormassenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit überführt. Die Konzentration der Komponente i ist nun noch in Form des gemessenen Molanteils x_i auszudrücken.

$$c_{i,\text{aus}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{V}_{\text{aus}}} = \frac{x_i \cdot \dot{n}_{\text{aus}}(t)}{\dot{V}_{\text{aus}}} = c_{i,\text{aus}}^{\otimes} \cdot \frac{x_{\text{aus,Inert}}}{x_{N,\text{Inert}}} \quad (\text{A-11})$$

ersetzt man \dot{V}_{aus} nach Gl.(A-5) und $\dot{n}_{\text{aus}}(t)$ nach Gl.(4-2), dann folgt

$$c_{i,aus} = \frac{x_i}{\dot{V}_N} \cdot \frac{P_{aus}}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_{aus}(t)} \cdot \frac{x_{aus,Inert}}{x_{N,Inert}} \cdot \frac{x_{ein,Inert}}{x_{aus,Inert}} \cdot \dot{n}_{ein}(t-s) \quad (A-12)$$

Wird c_i aus Gl. (A-12) in Gl.(A-9) eingesetzt, ergibt sich:

$$0 = - \frac{P_N}{P_{aus} \cdot T_N} \cdot \frac{\partial \left(\frac{x_i}{\dot{V}_N} \cdot \frac{P_{aus}}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_{aus}(t)} \cdot \frac{x_{ein,Inert}}{x_{N,Inert}} \cdot \dot{n}_{ein}(t-s) \cdot T_{aus}(t) \cdot \frac{x_{ein,Inert}}{x_{aus,Inert}(t)} \right)}{\partial \tau_{mod,N}} \bigg|_{T_{ein}=const.} + \sum_j v_{ji} \cdot r_{j,Kat}$$

$$0 = - \frac{\dot{n}_{ein}(t-s)}{\dot{V}_N} \cdot \frac{\partial \left(\frac{x_i}{x_{aus,Inert}(t)} \cdot \frac{x_{ein,Inert}}{x_{N,Inert}} \cdot x_{ein,Inert} \right)}{\partial \tau_{mod,N}} \bigg|_{T_{ein}=const.} + \sum_j v_{ji} \cdot r_{j,Kat} \quad (A-13)$$

Eine Reaktion der Eduktkomponenten vor dem Eintritt in den Reaktor findet nicht statt. Damit läßt sich Gl. (A-13) vereinfachen und man erhält:

$$0 = - \frac{\dot{n}_{ein}(t-s)}{\dot{V}_N} \cdot \frac{\partial (x_i(t) \cdot \alpha(t))}{\partial \tau_{mod,N}} \bigg|_{T_{ein}=const.} + \sum_j v_{ji} \cdot r_{j,Kat} \quad (A-14)$$

Lebenslauf



Christian Reiner Liebner

geboren am 16.04.1973 in Berlin - Steglitz

Schulbildung

09/79 - 07/85 Carl-Orff-Grundschule in Berlin
09/85 - 06/92 Marie-Curie-Oberschule in Berlin
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulstudium

10/92 Immatrikulation an der TU Berlin im Fach Chemie
10/94 Vordiplomprüfung
04/98 - 11/98 Diplom am Lehrstuhl für Technische Chemie
„Bedeutung der Trägheit eines dynamischen Differenzkalorimeters für die Interpretation thermokinetischer Messungen“ ;
Die Arbeit wurde bei der BASF AG Ludwigshafen im Bereich Sicherheitstechnik durchgeführt und von Prof. Dr. R. Schomäcker betreut.
11/98 Abschluß des Studiums als Diplom-Ingenieur Chemie

Promotion

seit 01/99 am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Abt. Reaktionstechnik unter der Betreuung von PD Dr. Dorit Wolf
Die Arbeit wurde im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes mit der Technischen Universität Hamburg-Harburg und der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt und von BASF, Degussa und Bayer als Industriepartner begleitet.